

UFR Sciences & Techniques Côte Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie

Caractérisation de matériaux nanoporeux par porosimétrie gaz et mercure

HEBERT Julie

Stage effectué du 1^{er} avril au 24 mai 2019 à
UPPA, BP 576 64000 PAU FRANCE
Sous la direction scientifique de Mme MIQUEU Christelle



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors des heures d'analyses et de rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mes maîtres de stage, Madame Miqueu Christelle et Monsieur Perrier Laurent de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour leur accueil, le temps passé ensemble et le partage de leur expertise et de leur humour au quotidien. Grâce à leur confiance j'ai pu m'accomplir totalement dans mes missions. Ils furent d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats, en particulier lors de mes exploits sportifs sur les cellules d'échantillonnages ou bien des interférences entre les appareils et moi.

Par ailleurs, je tiens à remercier les professeurs et chercheurs, Monsieur Grégoire David et Monsieur Plantier Frédéric de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour leur accueil et le partage de leurs connaissances sur le matériel technique du laboratoire.

Je tiens aussi à remercier mes partenaires, Delbes Hannah, Maurice Kevin, et Burtin Matthieu, qui m'ont accompagné et dépêché pour aller manger chaque jour à midi pile au gastronomique du campus, puisque je cite « l'estomac d'un garçon n'attend pas ». Je les remercie plus particulièrement pour nos moments passés autour d'un café et de bonbons, le tout accompagné de bonnes histoires et de bons potins. Mention spéciale à Madame Delbes et Monsieur Maurice qui m'ont appris à pratiquer la belote.

Enfin, je remercie ma famille de m'écouter, chaque soir, conter mes journées et mes difficultés, durant parfois de longues heures, à une vitesse proche de celle d'un train grande vitesse. Ainsi que de m'aider à prendre confiance en moi et à me pousser au meilleur de moi-même. Mention spéciale à ma mère qui m'aiguille dans mes choix de rédaction et me corrige quand il faut.

Sommaire

Liste des figures	1
Liste des tableaux	3
Liste des équations	4
Abréviation.....	5
Introduction	7
I. Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR)	9
A. Histoire	9
B. Présentation.....	9
C. Géomécanique et Milieux Poreux (G2MP).....	10
II. Adsorption en milieux poreux : généralités	10
A. Adsorption	10
B. Milieux poreux	11
1. Définition et classification	11
2. Potentiel d'adsorption	11
C. Courbes porosimétriques.....	12
1. Porosimétrie gaz : isotherme d'adsorption	12
2. Porosimétrie mercure : porogramme	15
D. Propriétés texturales déterminées par porosimétrie	16
1. Surface spécifique	16
2. PSD	18
III. Analyse par porosimétrie	20
A. Porosimétrie gaz	20
1. Principe	20
2. Méthode expérimentale	20
B. Porosimétrie mercure	22
1. Principe	22
2. Méthode expérimentale	23
IV. Analyses réalisées	25
V. Exemple de caractérisation de matériaux nanoporeux	25
A. Caractérisation du XG11 avec ou sans hydroquinone (HQ)	25
1. Caractérisation microporeuse du XG11	26
2. Caractérisation mésoporeuse et macroporeuse du XG11.....	28
3. Caractérisation microporeuse du XG11 imprégné à l'HQ	30
B. Caractérisation de grès des Vosges : transformée BET	34
C. Caractérisation membrane : représentation isotherme	36
Références	41
Annexes : matériels et méthodes.....	43
A. Autosorb iQ.....	43
B. VacPrep 061	46
C. TriStar II 3020.....	46
D. L'Autopore IV 9500.....	48
E. L'Asap 2020.....	51
Annexes : données et calculs.....	54
A. Calculs pour la porosimétrie gaz	54
B. Données des différentes purifications	54

Liste des figures

Figure 1. Organigramme du LFCR [2]	10
Figure 2. Schéma d'un matériau poreux, (1) phase solide, (2) espace poreux, (a) pores fermés, (b) pores sphériques, (c) pores ouverts, (d) pores en forme de fente ou entonnoir, (e) pores continus, (f) pores cylindriques, (g) surface rugueuse [16]	11
Figure 3. Illustration des potentiels d'adsorption, (a) macropores, (b) mésopores, (c) micropores [7]	11
Figure 4. Schéma représentant la taille de pores déterminée en fonction du type de porosimétrie	12
Figure 5. Classification des isothermes de physisorption suivant l'IUPAC pour des isothermes obtenues par analyse au N ₂ à 77K ou à l'Ar à 87K [3]	13
Figure 6. Représentation schématisée de la condensation capillaire des pores, (a) multicouche, (b) pont liquide, (c) remplissage pore [8]	14
Figure 7. Représentation d'une isotherme d'adsorption avec hystérèse [9]	14
Figure 8. Classification des hystérèses suivant l'IUPAC [3]	15
Figure 9. Représentation d'un porogramme obtenu à partir d'une analyse poromercure d'argilite (une roche sédimentaire) [17]	15
Figure 10. Représentation du PSD d'un échantillon au Quantachrome ASiQwin	18
Figure 11. Exemple de Kernel d'isothermes d'adsorptions à l'équilibre de l'Argon à 87,3K dans des pores en forme de fente sur une surface de type Cabot BP-280 carbone noir [13].	19
Figure 12. Diagramme de kernel du diazote à 77,4K pour des pores en forme de fente, d'un matériau en charbon, (a) NLDFT, (b) QSDFT	19
Figure 13. Schéma représentant le domaine de caractérisation des pores de chaque appareil, ainsi que la complémentarité de ceux-là	22
Figure 14. Pas de mouillage pour un angle teta supérieur à 90°	22
Figure 15. Schéma d'un pénétromètre	23
Figure 16. Isotherme d'adsorption de l'échantillon XG11, (Ads) adsorption, (Des) désorption	26
Figure 17. Représentation du volume cumulé, obtenu par l'analyse du XG11 à l'autosorb iQ, en fonction de la taille des pores	27
Figure 18. Représentation de la distribution volumique en fonction de la taille des pores pour le XG11	27
Figure 19. PSD obtenue par l'analyse du XG11 à l'asap 2020	28
Figure 20. Porogramme de l'échantillon XG11	29
Figure 21. Le log du PSD obtenue par l'analyse du XG11 au mercure	29
Figure 22. PSD obtenue par l'analyse du XG11 à l'autopore IV	30
Figure 23. Isotherme d'adsorption de l'échantillon XG11 imprégné 118 heures à l'HQ sublimé, (HQ.Ads) courbe adsorption du XG11 avec HQ, (HQ.Des) courbe désorption du XG11 avec HQ, (XG11.Ads) courbe adsorption du XG11, (XG11.Des) courbe désorption du XG11	31
Figure 24. Représentation du volume cumulé, obtenu par l'analyse du XG11 imprégné à l'autosorb iQ, en fonction de la taille des pores, (HQ.V) volume cumulé du XG11 avec HQ, (XG11.V) volume cumulé du XG11	32
Figure 25. Représentation de la distribution volumique en fonction de la taille des pores pour le XG11 imprégné, (HQ.V) PSD du XG11 avec HQ, (XG11.V) PSD du XG11	32
Figure 26. PSD obtenue par l'analyse du XG11 imprégné à l'asap 2020	33
Figure 27. Superposition des PSD du XG11 imprégné et non imprégné	34
Figure 28. Isotherme d'adsorption obtenu par analyse au N ₂ 77K sur un échantillon de grès des Vosges.	34
Figure 29. Représentation de $n(p^0-p)$ en fonction de la pression relative	35
Figure 30. Représentation de la transformée BET en fonction de la pression relative	35
Figure 31. Représentation de l'isotherme d'adsorption obtenue lors de la première analyse au N ₂ 77K	36
Figure 32. Représentation de l'isotherme d'adsorption obtenue lors de la seconde analyse au N ₂ 77K	36
Figure 33. Photo autosorb iQ disponible en laboratoire, (a) station de dégazage, (b) station d'analyse.	43
Figure 34. Photo de la partie dégazage de l'autosorb iQ, (a) manchon chauffant, (b) station de dégazage	43
Figure 35. Photo du circuit de dégazage de l'autosorb iQ, (a) dégazage activé pour la station numéro 2	44
Figure 36. Photo de IQ : Outgasser > Edit program, (a) Condition de dégazage « Heating Profile », (b) type de solide « mode »	44
Figure 37. Photo du montage pour l'étalonnage et la purification sur l'autosorb iQ, (a) bouchon du Dewar, (b) écrou et joint	45

Figure 38. Photo du montage pour l'analyse à l'autosorb iQ, (a) cellule d'échantillonnage, (b) Dewar, (c) écrou	45
Figure 39. Photo du circuit d'analyse de l'autosorb iQ	45
Figure 40. Photo du VacPrep 061 disponible en laboratoire, (a) contrôle de température, (b) tuyau d'échantillonnage, (c) valve d'activation du vide.	46
Figure 41. Photo du TriStar disponible en laboratoire, (a) vase Dewar, (b) trois ports échantillons	47
Figure 42. Photo du circuit du TriStar II 3020	47
Figure 43. Photo du TriStar II avant étalonnage et analyse, (a) Dewar, (b) manchon de contrôle de température	47
Figure 44. Onglet File > Open > Sample Information > Sample Information à la création d'un nouvel échantillon, (a) masse des échantillons, (b) nom de l'échantillon	48
Figure 45. Onglet File > Open > Sample Information > Collected data à la création d'un nouvel échantillon, (a) modèle d'adsorption, (b) point de mesure pour l'isotherme	48
Figure 46. Photo de l'onglet Unit 1 > Sample Analysis avant de lancer l'étalonnage et l'analyse, (a) commande Browse...	48
Figure 47. Photo de l'Autopore IV, (a) poste hautes pressions, (b) poste basses pressions	49
Figure 48. Photo de la hôte dédiée au analyse mercure disponible en laboratoire, (a) bidon déchet mercure, (b) activation de la hôte	49
Figure 49. Photo du logiciel et du circuit de l'Autopore IV 9500, (a) postes basses pressions, (b) poste haute pression	49
Figure 50. Photo de la commande Pen > Sample Information... et de l'onglet Sample Information	50
Figure 51. Photo de l'Asap 2020, (a) deux postes de dégazages, (b) un poste d'analyse, (c) Dewar	52
Figure 52. Photo du dégazage à l'Asap 2020, (a) manchon chauffant, (b) manchon contrôle température	52
Figure 53. Photo du circuit des postes de dégazage, (a) manchon chauffant	53
Figure 54. Photo de l'Asap 2020 lors d'une analyse	53
Figure 55. Photo du circuit de l'Asap 2020 lors d'une analyse	53

Liste des tableaux

Tableau 1. Représentation des différentes analyses réalisés suivant les appareils disponibles au laboratoire du LFCR	25
Tableau 2. Résultats suite à l'application du modèle de BET	26
Tableau 3. Distribution volumique des pores les plus présents dans l'échantillon de XG11	27
Tableau 4. Résultats suite à l'application du modèle de BET	31
Tableau 5. Distribution volumique des pores les plus présents dans l'échantillon de XG11 imprégné	32
Tableau 6. Résultats obtenus par application de la théorie BET	35
Tableau 7. Conditions de purification du XG11 à l'autosorb iQ	54
Tableau 8. Conditions de purification du XG11 à l'asap 2020	55
Tableau 9. Conditions de purification du XG11 à l'autopore IV	55
Tableau 10. Conditions de purification du XG11 imprégné 118 heures à l'HQ à l'autosorb iQ	56
Tableau 11. Conditions de purification du XG11 imprégné 118 heures à l'HQ à l'asap 2020	56

Liste des équations

Équation 1. Surface spécifique	16
Équation 2. Théorie de BET	17
Équation 3. Formule de BET	17
Équation 4. Constante C	17
Équation 5. Quantité adsorbée sur une monocouche	17
Équation 6. Equation de la PSD	19
Équation 7. Masse de l'adsorbant	20
Équation 8. Volume mort théorique	21
Équation 9. Volume d'adsorbat adsorbée	22
Équation 10. Masse échantillon poromercure	24
Équation 11. Relation reliant la capacité électrique	24
Équation 12. Loi de Washburn	24
Équation 13. Volume mort	54
Équation 14. Quantité d'adsorbat adsorbée	54

Abréviation

LFCR : Laboratoires des Fluides Complexes et leurs Réservoirs

UMR : Unité Mixte de Recherche

UPPA : Université de Pau et des Pays de l'Adour

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

VDW : Van Der Waals

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

n^a : représente la concentration de l'adsorbat adsorbé par la masse de l'adsorbant (n^a/m^s)

m^s : masse de l'adsorbant

P/P_0 : pression relative

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T

m_{cell} : masse de la cellule d'échantillonnage vide

$m_{cell+ads}$: masse de la cellule d'échantillonnage avec l'échantillon (l'adsorbant) avant purification

$m_{cell+ads}^f$: masse de la cellule d'échantillonnage avec l'échantillon après purification

V_m : volume mort de la cellule d'échantillonnage, c'est-à-dire le volume libre pouvant être occupé par l'adsorbat lorsque le rode et l'échantillon sont introduit dans le tube d'échantillonnage

V_{cell} : volume de la cellule d'échantillonnage

V_{ads} : volume de l'adsorbant

V_{rod} : volume du rode

P_{atm} : pression atmosphérique

PSD : Pore Size Distribution

HQ : Hydroquinone

NLDFT : Non Local Density Functional Theories

QSDFT : Quenched Solid Density Functional Theories

DFT : Density Functional Theories

SIAME : Sciences Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique

BET : Brunauer, Emmett, et Teller

Introduction

Du 1^{er} avril au 24 mai, j'ai pu effectuer un stage au sein du laboratoire LFCR situé à Anglet. Au cours de ce stage j'ai pu m'intéresser à la caractérisation de matériaux nanoporeux, en réalisant des analyses pour le laboratoire de recherche ainsi que pour des thésards. Plus largement, ce stage a été pour moi une opportunité d'appréhender le travail de technicien dans un laboratoire de recherche, comprenant des appareils sophistiqués et demandant une attention particulière. J'ai pu m'épanouir dans un cadre de travail chaleureux et encourageant, me permettant de mener à bien mes analyses et mes interprétations. De plus, au-delà d'enrichir mes connaissances, ce stage m'a permis de comprendre vers quel chemin m'orienter pour mon futur, voulant travailler dans la recherche cela m'a conforté dans mon idée.

La caractérisation de matériaux nanoporeux se base sur le phénomène d'adsorption. Un phénomène naturel utilisé depuis l'Antiquité, où les propriétés adsorbantes des argiles et des charbons étaient déjà utilisées pour la purification d'huiles ou la désalinisation des eaux. Néanmoins, le terme « adsorption » n'apparaît qu'à partir de 1881 par Kayser, qui trouva un lien entre la quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante. S'en suit le terme d'« isotherme d'adsorption » qui qualifie une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température constante. Il aura fallu attendre 1907 et Freundlich pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée. Les études se suivent et les interprétations aussi, avec Langmuir en 1916 et Brunauer-Emmett-Teller en 1938 [4].

Actuellement, l'adsorption est principalement utilisée pour la purification ou la séparation de fluide. Cependant, les travaux sont dispersés et il est difficile de donner une vue d'ensemble. Les études vont donc de la caractérisation d'un matériau nanoporeux (sa taille de pore, sa surface spécifique, etc...) à son application (désalinisation, dépollution de fluide, capture de gaz, etc...) [4].

L'adsorption dépend donc des propriétés des matériaux nanoporeux, qui sont plus ou moins importantes. Il est ainsi important de bien les caractériser en calculant la surface spécifique, qui limite la capacité d'adsorption et détermine les interactions entre le fluide et le matériau. Cette surface est augmentée, plus ou moins, par la présence de pores à l'intérieur ou à la surface du matériau. En conséquence, il est important de déterminer la taille des pores et leur distribution. Un matériau possédant un grand nombre de micropores sera un meilleur adsorbant qu'un matériau possédant des macropores.

Dans la première partie de ce rapport quelques bases vous seront présentées pour la bonne compréhension du sujet. Ainsi, nous définirons les termes d'adsorption et de matériaux nanoporeux. Nous nous attarderons en particulier sur l'adsorption physique, en présentant ce que l'on appelle une isotherme d'adsorption, obtenue par porosimétrie gaz, et ces modèles d'interprétation. Nous aborderons aussi le sujet des porogrammes obtenus par porosimétrie mercure. Dans une seconde partie, un récapitulatif des analyses réalisées vous sera présenté dans un tableau regroupant la base de données réalisée durant le stage. Enfin, en troisième partie, quatre exemples de caractérisation vous seront présentés. Ces quatre exemples se différencieront par leurs tailles de pores.

I. Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR)

A. Histoire

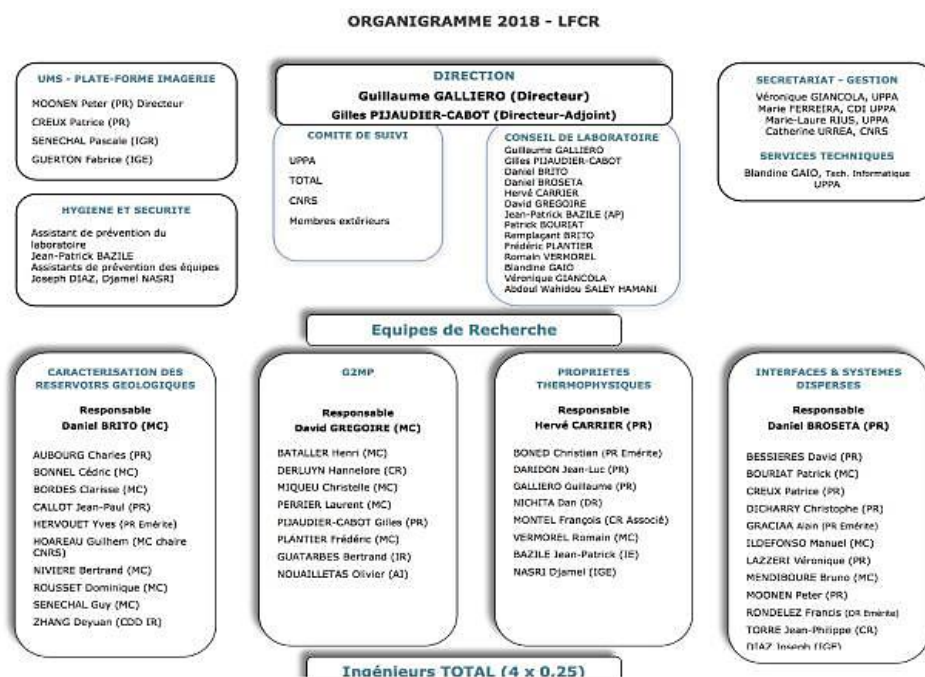
Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs est issu d'une série de regroupements d'équipes de recherche [1]. C'est lors de la réunion de deux anciens laboratoires de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) qu'est né le Laboratoire « Thermodynamique et Energétique des Fluides Complexes » qui est reconnu, en 2003, comme Unité Mixte de Recherche (UMR). Cette reconnaissance a permis la concrétisation de partenariat avec des sociétés telles que ELF AQUITAINE et TOTAL, qui se sont alors engagées à soutenir les activités de recherche de l'unité.

En 2007, le laboratoire a souhaité se diversifier en ouvrant de nouvelles sections de recherche ainsi que de nouveaux projets, comme les projets portant sur les milieux poreux et sur la formation des réservoirs géologiques. En découle, en 2016, le nouveau nom du laboratoire : « Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs ».

B. Présentation

Le LFCR est une unité mixte dirigée par Guillaume Galliero et regroupant une centaine de personnes, dont des chercheurs, des enseignants chercheurs, des doctorants, des post-doctorants, ainsi que des BIATSS (qui regroupent un ensemble de fonctions et personnels de la fonction publique : Bibliothèques, Ingénieurs Administratifs, Techniques, Sociaux et Santé). Ce laboratoire qui est rattaché à l'UPPA, au CNRS ainsi qu'à TOTAL, fait preuve de recherche originale et remarquable à bien des égards [1], puisqu'il couvre plusieurs sujets et thématiques, et passe par plusieurs domaines de la physique et de la chimie pour résoudre ceux-là. Il se compose de quatre équipes de recherche :

- Interfaces et systèmes dispersés
 - Propriétés thermophysiques
 - Géomécanique et Milieux Poreux
 - Caractérisation des Réservoirs géologiques
- Et s'oriente sur deux axes transverses :
- Imagerie
 - Approche multi-échelles



C. Géomécanique et Milieux Poreux (G2MP)

L'équipe G2MP, pilotée par David Grégoire et comptant huit membres actifs, s'intéresse au comportement mécanique des milieux poreux, aux couplages fluides-solides et aux propriétés de transport dans ces milieux au sens large [1]. Le groupe développe des méthodes de caractérisation expérimental et de modélisation pour répondre aux différentes problématiques, tout en s'appuyant sur des outils de simulation numérique à différentes échelles. Les activités actuelles concernent principalement :

- La compréhension du comportement des fluides en milieux microporeux, c'est-à-dire, la modélisation du comportement des fluides (eau, gaz, ...) dans des milieux poreux, ainsi que le développement de techniques expérimentales permettant de caractériser ce phénomène. L'enjeu de cette unité se porte vers la purification de gaz. Deux idées sont envisagées et testées : la purification directe du fluide par une méthode d'adsorption ou la synthèse de nanomatériaux pour décontaminer le fluide.
- La modélisation poromécanique des milieux micro et méso-poreux et le passage de la nano échelle au milieu continu. L'enjeu, ici, recouvre la modélisation du gonflement, lié à l'adsorption, dans ces milieux et le comportement temporel de ces mêmes matériaux en fonction de la taille des pores. L'objectif final est d'arriver à un couplage avec la fissuration et d'introduire dans les modélisations qui sont pour l'instant élastiques des effets non linéaires matériels.
- La compréhension des relations et couplages entre perméabilité et endommagement, c'est-à-dire, comprendre pourquoi lorsque la microfissuration se développe dans la phase solide du milieu poreux, sous l'effet d'un chargement mécanique augmentant la perméabilité. Les enjeux sont la compréhension de l'organisation du processus de rupture par microfissuration et localisation, les comparaisons avec les données d'émission acoustique et les passages 3D.

II. Adsorption en milieux poreux : généralités

A. Adsorption

L'adsorption est un phénomène naturel qu'il faut différencier de l'absorption, puisque contrairement à ce dernier, celui-ci est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules, issus d'un fluide (gaz ou liquide), se fixent sur une surface solide. Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat, le fluide, avec une surface solide, l'adsorbant, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins forts comme les interactions de van der Waals (VDW) ou les liaisons chimiques [5]. Deux types d'adsorption se différencient :

- La chimisorption, est une adsorption « de courte distance » causée par des liaisons chimiques et fortes, comme les liaisons covalentes ($E \approx 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), avec échanges d'électrons. Cette réaction qui peut être réversible mais le plus souvent irréversible, peut engendrer la modification ou non de l'adsorbat [5-6].
- La physisorption, est une adsorption « de longue distance » due à des interactions physiques faibles de type VDW ou des forces d'interactions électrostatiques ($E \approx 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). C'est une réaction réversible, ce qui n'entraîne pas la modification de l'adsorbat et permet de déterminer les propriétés que possèdent les surfaces solides à fixer certaines molécules de manière réversible. On peut comparer les interactions de la physisorption aux interactions qui sont mises en jeu lors de la liquéfaction/vaporisation [5-6].

Le phénomène inverse à l'adsorption est la désorption.

Il est possible de représenter l'adsorption et la désorption d'un adsorbat sur un adsorbant à l'aide d'isothermes d'adsorption qui traduisent la quantité de matière adsorbée en fonction de la pression à température constante. Et qui dépendent de la nature, de la taille, et de la forme des pores de ce dernier. Les courbes obtenues permettent alors de déterminer : le PSD, ou « Pore Size Distribution », qui correspond à la distribution volumique des pores par masse d'échantillon, ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant.

B. Milieux poreux

1. Définition et classification

Un milieu poreux, ou un solide poreux, est un système multiphasique qui se compose d'une phase solide (cf. figure2.1) et d'espace poreux ou de plusieurs pores (cf. figure2.2). Le dernier étant un espace vide qui peut être occupé par un ou plusieurs fluides, et peut avoir différentes tailles et formes [15].

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a proposé une classification de ces pores suivant leur taille [3] :

- Les micropores : correspondent aux pores de taille inférieure à 2nm. Cette classe de pores se divise en deux types : les ultramicropores de taille inférieurs à 0,7nm ; et les supermicropores qui ont une taille comprise en 0,7 et 2nm.
- Les mésopores : correspondent aux pores de taille comprise entre 2 et 50nm.
- Les macropores : correspondent aux pores de taille supérieure à 50nm.

Les pores ne se différencient pas que par leur taille, mais aussi par leur différente forme, telles que : cylindriques (cf. figure2.f), bouteilles (cf. figure2.b), pores fermés (cf. figure2.a), pores ouverts (cf. figure2.c), etc. Il est important de savoir différencier les pores fermés et les pores ouverts, puisqu'ils se distinguent du contact ou non avec l'extérieur. Un pore ouvert permet l'adsorption de fluide, alors qu'un pore fermé non [16].

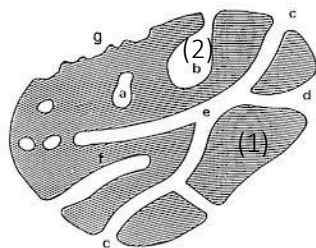


Figure 2. Schéma d'un matériau poreux, (1) phase solide, (2) espace poreux, (a) pores fermés, (b) pores sphériques, (c) pores ouverts, (d) pores en forme de fente ou entonnoir, (e) pores continus, (f) pores cylindriques, (g) surface rugueuse [16]

2. Potentiel d'adsorption

Le potentiel d'adsorption est le potentiel d'interaction entre l'adsorbat et le substrat solide. Il permet de décrire le comportement d'adsorption des pores :

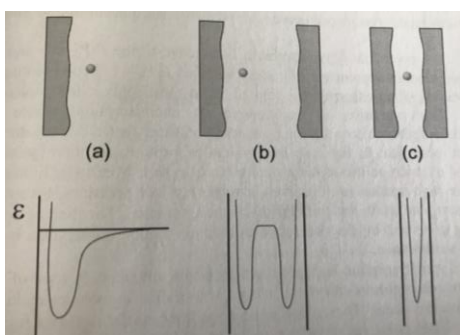
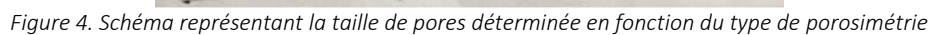


Figure 3. Illustration des potentiels d'adsorption, (a) macropores, (b) mésopores, (c) micropores [7]

Les macropores, ayant leurs parois trop éloignées par rapport à la portée des interactions, sont comparables à une surface plane. Ainsi, l'adsorption dans un macropore est dominée par les interactions entre fluide et paroi du pore. Les micropores sont eux aussi régis par une interaction paroi-fluide, cependant il y a aussi des interactions entre les deux parois du pore, où les potentiels de surface se recouvrent, ainsi que des interactions fluide-fluide. Pour les mésopores, la sorption est dominée par les interactions entre fluide et paroi mais aussi entre les molécules du fluide [4].

Les courbes porosimétriques sont obtenues pour deux types de porosimétrie, où chacune d'elle correspond à l'analyse d'un certain type de pores. La porosimétrie gaz est utilisée pour l'analyse des micropores ainsi que des petits mésopores, tandis que la porosimétrie mercure est utile pour les analyses de macropores et de mésopores.



a. Description et classification

D'après le déroulement théorique du remplissage des pores, par porosimétrie gazeuse, ce sont les sites à basse pression, c'est-à-dire ceux de plus fortes énergies d'interaction, qui sont les premiers à être remplis. Ces sites correspondent aux pores les plus étroits, les micropores, où les potentiels de surface de pore qui se font face se recouvrent. Une fois les basses pressions passées, les pores d'énergie d'interaction plus faible sont remplis. Ce sont les mésopores qui se remplissent sous la forme d'une monocouche de molécule d'adsorbat. Une fois le pore recouvert d'une monocouche, il commence à se former des multicouches par condensation capillaire, jusqu'au remplissage complet du pore par les molécules d'adsorbats [4,3].

12

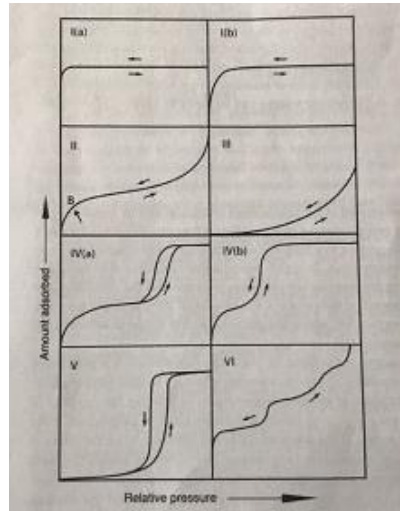


Figure 5. Classification des isothermes de physisorption suivant l'IUPAC pour des isothermes obtenues par analyse au N_2 à 77K ou à l'Ar à 87K [3]

- Type I(a) : C'est une isotherme réversible. Dès les basses pressions, la quantité n^a augmente jusqu'à atteindre un plateau horizontal qui correspond à la saturation en adsorbat. Cette isotherme correspond au remplissage des ultra micropores qui possèdent un fort potentiel d'attraction.
- Type I(b) : Comme le type I(a) c'est une isotherme réversible, de forme concave. La différence entre le type I(a) et le type I(b) est la pression relative à laquelle la limite n^a est atteinte, en effet, l'adsorption se fait à des pressions relatives plus élevées pour le type I(b), cette isotherme révèle la présence de supermicropores, qui pour se remplir requièrent une pression plus élevée.
- Type II : C'est une isotherme réversible. Cette courbe se traduit comme le remplissage d'une part d'une monocouche au niveau du point B, et d'autre part du remplissage d'une multicouche notable grâce à la montée continue de n^a en fonction de P/P_0 . Ce type d'isotherme est typique de solides non-poreux ou macroporeux.
- Type III : C'est une isotherme réversible de forme convexe par rapport à l'axe P/P_0 . L'absence du point B indique une faible interaction adsorbat/adsorbant comparé aux interactions adsorbat/adsorbant. Ce type d'isotherme se retrouve pour les solides non-poreux ou macroporeux.
- Type IV(a) : C'est une isotherme irréversible, qui pour les pressions relatives les plus basses à la même allure que celle de type II, mais pour les pressions relatives les plus élevées l'isotherme de type IV(a) est caractérisée par un palier de saturation. L'irréversibilité est marquée par une hystérèse, causée par la condensation capillaire. On retrouve cette isotherme pour les solides mésoporeux.
- Type IV(b) : C'est une isotherme réversible, qui correspond à des pores cylindriques et mono dispersés. Pour les pressions relatives basses, il y a remplissage des pores par une monocouche, ce qui correspond à une adsorption localisée. Pour des pressions relatives moyennes, il y a la formation de multicouches et une condensation capillaire.
- Type V : C'est une isotherme irréversible correspondant l'adsorption d'eau par des micropores et mésopores hydrophobes. Il y a de faibles interactions adsorbat/adsorbant et les pores se remplissent pour des pressions relatives élevées.
- Type VI : C'est une isotherme réversible qui se retrouve pour des solides à surface homogène ou non poreuses. En effet, des différents étages observés correspondent au remplissage des pores en multicouche.

b. Condensation capillaire et hystérèse

Lorsque les mésopores et parfois macropores se remplissent, il se produit une adsorption de couches multiples (a) avec formation d'un pont liquide (b) entre les deux surfaces, jusqu'à saturation du pore en adsorbat (c). La figure ci-dessous, montre que les espaces poreux se remplissent de liquide séparé du gaz par un ménisque. Ce phénomène correspond à la condensation capillaire [4].

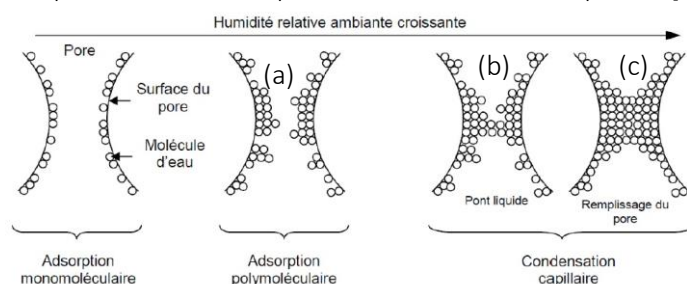


Figure 6. Représentation schématique de la condensation capillaire des pores, (a) multicouche, (b) pont liquide, (c) remplissage pore [8]

Ce phénomène est lié à la taille et à la forme des pores. Il est repérable sur l'isotherme d'adsorption par une hystérèse, c'est-à-dire une isotherme irréversible.

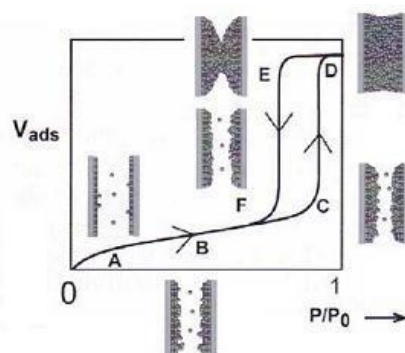


Figure 7. Représentation d'une isotherme d'adsorption avec hystérèse [9]

La figure ci-dessus représente une isotherme de type IV(a) marquée par une hystérèse qui peut se traduire de la façon suivante : au point A, il y a remplissage d'une monocouche marquée par la montée de la courbe ; au point B, il y a le remplissage de multicouche d'adsorbat ; au point C, la courbe monte parallèlement à la quantité n^a puisque une fois une certaine épaisseur de multicouche atteinte un pont liquide se forme entre les deux surfaces du pore : c'est le début de la condensation capillaire, la quantité d'adsorbat augmente à une pression constante ; au point D, le pore est entièrement rempli par l'adsorbat ; au point E, la quantité adsorbée commence à diminuer parallèlement à la quantité n^a . La désorption commence plus loin que se finit l'adsorption, car il faut plus d'énergie pour vider le pore à cause du ménisque, et donc diminuer la pression relative, et au point F, la courbe rejoint celle d'adsorption puisque l'adsorbat s'est évaporé. Il reste donc les multicouches qui se vident aux mêmes pressions relatives pour lesquelles elles se sont formées. L'hystérèse est donc la différence entre le chemin que suit l'adsorption et celui que suit la désorption.

Il existe une classification des hystérèses [3,4,10] :

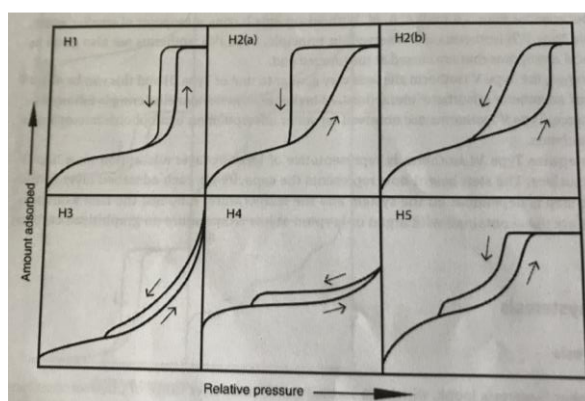


Figure 8. Classification des hystérèses suivant l'IUPAC [3]

- Type H1 : Se retrouve chez les adsorbants ayant des pores en forme de bouteille, ou sous forme de canaux de pores de type cylindrique bien définis, ou encore pour des agglomérats de pores en forme de sphères uniformes.
- Type H2(a) : Les matériaux qui donnent cette hystérèse ont des pores souvent désordonnés avec une distribution de taille et de forme non définie, ou tout simplement des pores bloqués.
- Type H2(b) : Cette hystérèse est obtenue pour les mêmes matériaux que l'hystérèse de type H2(a), à la différence que les pores sont plus gros.
- Type H3 : Se retrouve chez les adsorbants avec des agrégats non rigides de particules en forme de plaques ou de feuillets donnant lieu à des pores en forme de fente, qui gonflent sous l'effet de la condensation.
- Type H4 : Cette hystérèse est obtenue pour des solides mésoporeux et microporeux.
- Type H5 : C'est une hystérèse inhabituelle qui se retrouve pour des matériaux ayant des mésopores ouverts et partiellement bloqués.

2. Porosimétrie mercure : porogramme

Le porogramme est obtenu pour une porosimétrie mercure. C'est une courbe qui permet d'expliquer le remplissage des macropores et des mésopores des solides poreux par du mercure, un liquide non mouillant, en reliant le volume pénétré dans l'échantillon par le mercure en fonction de la pression du mercure. Le volume de mercure pénétrant l'échantillon est noté V et exprimé en V/m^s , soit par masse d'échantillon à analyser, pour une valeur de pression de mercure P , exprimé en $psia$, sachant que $1\ psia = 6894,76\ Pa$.

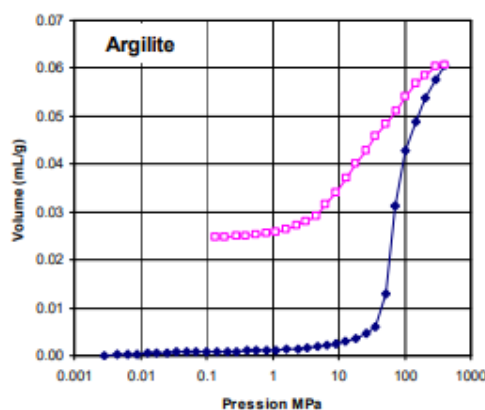


Figure 9. Représentation d'un porogramme obtenu à partir d'une analyse poromercure d'argilite (une roche sédimentaire) [17]

D'après le déroulement théorique du remplissage des pores par porosimétrie mercure, un phénomène d'invasion superficiel est majoritairement observé aux basses pressions. Ce qui signifie que seuls les pores les plus larges et en surface sont remplis par le faible volume injecté, cependant cela peut aussi correspondre à l'espace entre les particules contenues dans le pénétromètre. La pression, et ainsi le volume de mercure, est augmentée petit à petit, jusqu'à atteindre les hautes pressions, et le remplissage des mésopores. Les pores au cœur de l'échantillon se remplissent à leur tour, un phénomène d'abord de percolation est observé, puis un phénomène d'invasion à cœur. La percolation, qui précède l'invasion complète de l'échantillon, correspond à l'interconnexion à grande distance des pores et la formation de chemins continus qui permettent aux pores situés au cœur de l'échantillon de se remplir de mercure, et d'avoir une invasion à cœur par le mercure dans l'échantillon analysé [17,20].

Cependant, pour obtenir une relation entre la pression d'injection du mercure et la taille des pores pénétrés, on fait l'hypothèse que tous les pores sont cylindres de section circulaire. Alors que ceux-là sont, pour la plupart du temps, en forme de bouteille d'encre et non uniforme, d'où la différence entre la courbe d'injection et la courbe d'extraction, et le caractère non réversible du porogramme. A l'injection du mercure, un remplissage différé et irréversible des pores a lieu. En effet, le volume de mercure tombe en quelque sorte dans un puit, car l'entrée du pore a un diamètre plus petit que le pore en lui-même, dont il ne pourra plus ressortir à l'extraction. Un volume plus ou moins important reste définitivement piégé dans les pores de l'échantillon, et le volume de mercure ne revient pas à sa valeur initiale, il n'y a donc pas de cycle observable sur le porogramme. De plus, la valeur du volume piégé peut servir d'indice qualitatif de l'importance du remplissage différé, et par conséquent de l'écart entre la caractéristique d'injection et la distribution réelle des tailles de pore [17,20].

D. Propriétés texturales déterminées par porosimétrie

1. Surface spécifique

La surface spécifique a un rôle important dans la caractérisation des poudres ou solides poreux. Elle représente la surface totale, par unité de masse de l'adsorbant, accessible par les atomes et molécules d'adsorbat [4]. La surface spécifique dépend de la nature du solide poreux. Ainsi sur des poudres grossières, la surface externe peut ne pas dépasser quelques centimètres carrés par gramme, alors que sur des poudres fines, elle peut atteindre quelques mètres carrés par gramme.

La détermination de la surface spécifique se fait par l'analyse et l'étude des courbes d'adsorptions obtenues par porosimétrie gaz. Avec l'étude d'un modèle : BET, ou de « Brunauer, Emmett, et Teller », qui sera appliquée pour une distribution en multicouche. La relation de la surface spécifique s'écrit :

$$a = N_m N_A \varepsilon \text{ (Équation 1. Surface spécifique)}$$

avec : a la surface spécifique par masse substrat en $m^2.g^{-1}$, N_m le nombre de moles d'adsorbat adsorbées sur une monocouche par unité de masse d'échantillon en $mol.g^{-1}$ qui est déterminé par application de BET, $N_A = 6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$ le nombre d'Avogadro, et ε l'encombrement de la molécule d'adsorbat en m^2 [13].

a. Modèle BET

La méthode de BET est une extension au modèle de Langmuir qui s'applique aux adsorptions multicouches et aux isothermes d'adsorptions de type II. Cette méthode permet de décrire quantitativement les isothermes, et de déterminer la pression relative pour laquelle une couche statique mono moléculaire est obtenue sur la surface d'adsorbant ou sur une couche d'adsorbant déjà formée. Le modèle BET se base sur celui de Langmuir qui est alors appliqué aux différentes couches. La première hypothèse est donc que la première monocouche sert de site d'adsorption pour la couche suivante, et ainsi de suite.

De plus, cette première monocouche doit se former sur une surface uniforme avec une énergie d'adsorption identique, ainsi qu'une même surface couverte, pour toutes les molécules la composant. Enfin, lorsque la pression P_A atteint la valeur $P_{A,sat}$, l'épaisseur de la couche adsorbée devient infinie, il y a condensation du gaz. La relation suivante est donc possible en sommant la quantité de molécules d'adsorbate adsorbée sur chaque couche, en supposant que le nombre de couches tend vers l'infini [4-13] :

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{C(P_A/P_{A,sat})}{[1-(P_A/P_{A,sat})][1-(P_A/P_{A,sat})+C(P_A/P_{A,sat})]} \quad (\text{Équation 2. Théorie de BET})$$

Avec : n^a la quantité d'adsorbate adsorbée par gramme d'adsorbant, n_m^a la quantité d'adsorbate dans une monocouche par gramme d'adsorbant, et la constante $C = e^{-(\Delta H_{ads}^\circ - \Delta H_{cond}^\circ)/RT}$ où ΔH_{ads}° correspond à l'énergie d'adsorption de la première couche ou énergie d'activation de la désorption, et ΔH_{cond}° correspond à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbate à sa température de liquéfaction.

La précédente relation peut être réécrite comme :

$$\frac{1}{n^a \left(\frac{P_A}{P_{A,sat}} - 1 \right)} = \frac{C-1}{n_m^a C} \times (P_A/P_{A,sat}) + \frac{1}{n_m^a C} \quad (\text{Équation 3. Formule de BET})$$

Où $\frac{1}{n^a \left(\frac{P_A}{P_{A,sat}} - 1 \right)}$ est alors une fonction linéaire de $(P_A/P_{A,sat})$ dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de C et n_m^a et d'en déduire la surface spécifique à partir de l'équation 4 [4 ; 6].

Comme pour le modèle de Langmuir, le modèle BET connaît des limites : à basse pression, l'hypothèse qu'une molécule est en interaction simple avec une surface plane n'est pas respectée puisqu'il y a adsorption dans les micropores, soit interaction avec deux parois. Ainsi, en théorie cette méthode n'est pas utilisable pour les micropores. Et pour des pressions élevées, la topologie de la surface devient importante à cause de la condensation capillaire, la même hypothèse n'est donc pas respectée, et la théorie BET n'est pas utilisée pour les macropores [4 ; 13].

De nos jours, l'ensemble des logiciels d'analyse par porosimétrie gaz appliquent directement l'équation 8 et permettent d'obtenir les valeurs C et n_m^a , ainsi que la surface spécifique, à partir de la droite obtenue. En effet, une courbe linéaire est obtenue, de laquelle est déduite la pente, qui est noté S , l'ordonnée à l'origine, noté I . De S et I , C est retrouvé avec la relation suivante [6 ; 13]:

$$C = \frac{S}{I} + 1 \quad (\text{Équation 4. Constante } C)$$

Puis, à partir de C et I , n_m^a est retrouvé avec la relation suivante [6 ; 13]:

$$n_m^a = \frac{1}{C \cdot I} \quad (\text{Équation 5. Quantité adsorbée sur une monocouche})$$

La linéarité n'est pas obtenue lorsque toutes les pressions relatives sont prises en compte de 0 à 1, il faut donc sélectionner un intervalle de pression relative correspondant aux mésopores : $\sim 0,05 < P/P_0 < 0,35$ [13]. Cependant, le logiciel ne fait qu'appliquer ce que l'utilisateur lui demande. Il se peut que les conditions choisies par celui-ci soient mauvaises et ainsi la surface spécifique obtenue est erronée.

Pour vérifier que les conditions choisies soient correctes et que les résultats obtenus le soient aussi, il faut respecter 4 critères [13] :

- L'ordonnée à l'origine doit toujours être positive.
- La valeur de n_m^a calculée doit se retrouver dans les données de n^a utilisées pour appliquer la théorie BET.
- La pression expérimentale correspondant à la formation de la monocouche est d'approximativement 10% ou $\left(\frac{P}{P_0}\right)_{n_m^a=n^a} = \frac{1}{1+\sqrt{C}} \approx 0,1$.
- La bonne plage de pression n'est pas réellement celle donnée précédemment. Pour la définir, $n(P_0 - P)$ doit être représenté en fonction de P/P_0 . A partir de la courbe obtenue, la valeur maximale $n(P_0 - P)$ est déduite, ce qui permet de remonter à une pression P/P_0 qui est la pression maximale de la plage de pression pour tracer la transformée BET. Une fois la borne maximale déterminée, la borne minimale doit être déterminée. Pour cela, la pression minimale est cherchée « à tatons » jusqu'à obtenir une linéarité de la transformée BET.

Si ces quatre critères ne sont pas respectés il faut recommencer l'expérience avec de nouvelles conditions d'analyses.

2. PSD

La PSD, ou la distribution de tailles de pore, est une information importante dans la caractérisation des solides nanoporeux. Elle représente la proportion de pores ayant un diamètre donné. Généralement, le

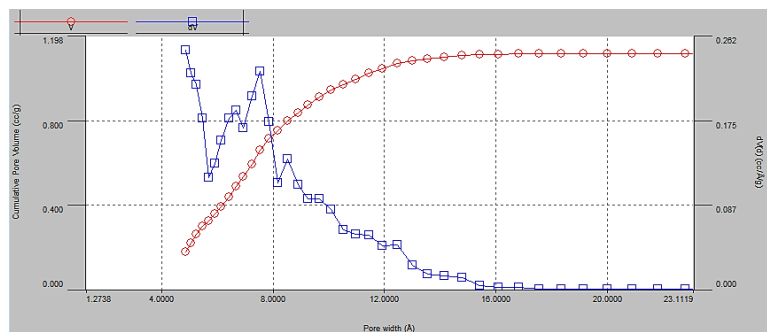


Figure 10. Représentation du PSD d'un échantillon au Quantachrome ASIQwin

volume cumulé des pores, et la dérivée de celui-ci sont représentés en fonction du diamètre des pores, comme présenté sur la figure ci-dessous, où est représenté le volume cumulé V en fonction du diamètre des pores, ainsi que la dérivée dV du volume adsorbé de l'échantillon analysé qui correspond à la PSD. Cette PSD qui permet de connaître la taille des pores de l'échantillon, ainsi que la distribution volumique de ses pores.

La détermination de la PSD se fait par l'analyse des courbes d'adsorption obtenues par porosimétrie, via un modèle thermo comme par exemple : NLDFT, ou « Non Local Density Functional Theori », et QSDFT, ou « Quenched Solid Density Functional Theori », qui est un modèle amélioré de NLDFT.

a. NLDFT

Tout d'abord, il faut savoir que le modèle NLDFT se différencie du modèle DFT en prenant en compte le voisinage d'une molécule lorsque le gradient de densité au voisinage de celle-ci est important. Plusieurs versions de ce modèle existent, prenant en compte les différences de potentiel d'interaction, ainsi que les différentes hypothèses pour décrire la thermo des fluides confinés. La forme des pores ainsi que la composition de l'échantillon rentrent aussi en compte, puisque les énergies d'interaction de la matière et du pore ne sont pas les mêmes d'un échantillon à un autre. Un échantillon carboné n'aura pas les mêmes pores et la même énergie d'attraction/répulsion qu'un échantillon de silice, il faut donc choisir les bonnes conditions d'application du modèle [13].

Pour appliquer la NLDFT, le « kernel » doit être connu, c'est-à-dire le diagramme des isothermes d'adsorption de l'adsorbat dans un pore, de géométrie et nature définis, à la température d'analyse pour une plage de pression donnée. Pour exemple, la figure 9 représente le kernel d'une surface de type charbon noir Cabot BP-280, avec des pores en forme de fente. Ces informations correspondent à la nature du pore analysé ainsi qu'à la géométrie de celui-ci, information importante, puisque le choix d'un mauvais kernel entraîne des interprétations erronées. Le kernel sert alors d'étalon pour l'isotherme d'adsorption de l'échantillon poreux analysé, c'est-à-dire que des parties de l'isotherme d'adsorption sont associées à des courbes du kernel, sachant que chaque courbe de ce dernier correspond à un diamètre de pore. A partir de ces comparaisons, réalisées par le logiciel d'analyse, les diamètres des pores présents dans l'échantillon sont déterminés. La distribution de taille des pores est calculée, en trouvant la solution de l'intégrale de l'équation d'adsorption :

$$N_{exp}\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} N_{DFT}\left(\frac{p}{p_0}, w\right) f(w) dw \quad (\text{Equation 6. Equation de la PSD})$$

Avec : $f(w)$ la distribution de taille des pores exprimée en cc/g ,

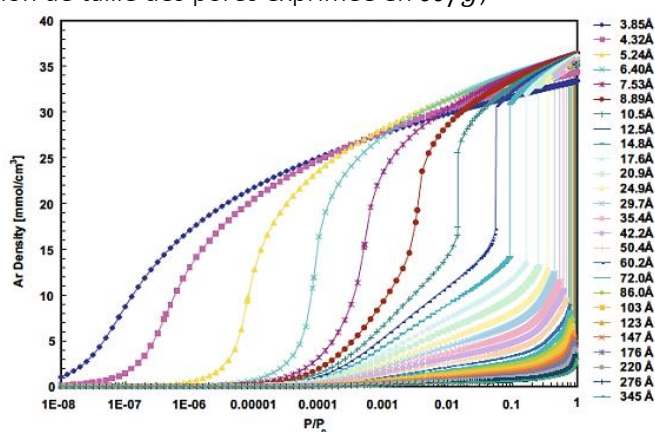


Figure 11. Exemple de Kernel d'isothermes d'adsorptions à l'équilibre de l'Argon à 87,3K dans des pores en forme de fente sur une surface de type Cabot BP-280 carbone noir [13].

Même si elle est très avancée par rapport à des modèles thermo plus simples, cette méthode connaît des limites, puisqu'elle ne prend pas en compte la rugosité des pores. Cela se traduit en particulier sur la PSD par des artéfacts, plus ou moins marqués dont le plus connu se trouve à une taille de pore de 1 nm.

b. QSDFT

Ce modèle est l'amélioration du modèle NDFT, puisqu'il prend en compte la rugosité des pores, en particulier ceux des matériaux en carbone. Le reste du modèle est en tout point identique au modèle NLDFT. Les différences entre les kernels se font pour les basses pressions et les plus petits pores.

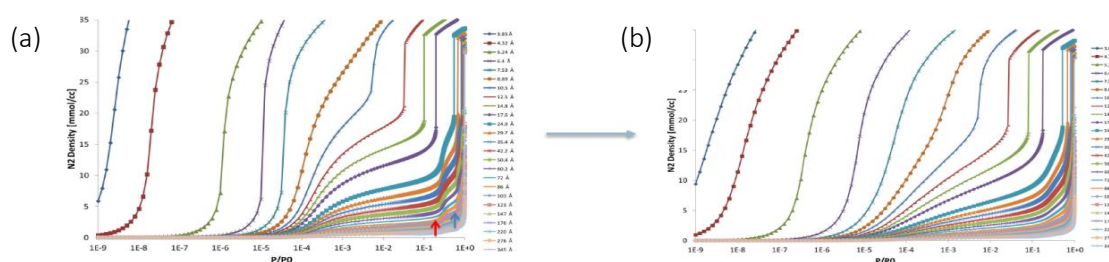


Figure 12. Diagramme de kernel du diazote à 77,4K pour des pores en forme de fente, d'un matériau en charbon, (a) NLDFT, (b) QSDFT

III. Analyse par porosimétrie

A. Porosimétrie gaz

1. Principe

Le principe de la porosimétrie gaz, ou méthode volumétrique, est de comparer la densité d'adsorbat dans un volume connu avec et sans adsorption. Lors de l'injection de gaz dans la cellule contenant l'adsorbant, la pression diminue en fonction de la quantité d'adsorbat adsorbée. Il est alors important de bien connaître la pression ainsi que les différents volumes et la température qui est constante tout au long de l'analyse. Les prochaines parties qui suivent présentent les différentes étapes de la technique volumétrique. Les appareils utilisés pour la volumétrie sont : l'Autosorb iQ, le TriStar II, et l'Asap 2020. La description de leur utilisation se trouve en annexe.

2. Méthode expérimentale

a. Préparation de l'échantillon : purification

La purification, couramment appelée dégazage est une étape importante pour obtenir des analyses reproductibles et exploitables, d'un échantillon poreux. Elle sert à nettoyer un échantillon en ôtant de celui-ci les espèces physisorbées lors de son stockage, telles que l'eau ou le dioxyde de carbone, qui modifient la surface ou la structure du solide poreux [3]. Ce dégazage se fait en mettant sous vide l'échantillon à une température contrôlée, température qui ne doit pas détériorer l'adsorbant étudié. De plus, lors de la mise sous-vide, si l'échantillon est une fine poudre il faut veiller à régler la pression de la pompe, pour que celle-ci ne soit pas aspirée [4].

Pour la purification de tous les échantillons le protocole reste le même, seuls les paramètres de vide changent : la température, la durée et le taux (ou rate). Pour réaliser le dégazage l'utilisation de matériel spécifique est indispensable, comme : l'Autosorb, l'Asap et le VacPrep 061. Le protocole est le suivant :

- Le tube où va être introduit l'échantillon est pesé, avec bouchon pour le VacPrep061 et sans bouchon pour les autres, sur une balance. m_{cell} (ou $m_{cell+bouch}$) est obtenue.
- L'échantillon est introduit dans le fond du tube. Le tout est pesé : $m_{cell+ads}$ (ou $m_{cell+bouch+ads}$).
- Le tube, une fois pesé, est inséré dans l'une des stations de vide et chauffé, en veillant à ce que le tout soit bien hermétique avec le joint inséré lors de la fixation. Les conditions de vide, qui dépendent du type de solide étudié, sont renseignées dans le logiciel de traitement de l'appareil (cf. Annexes : matériels et méthodes p. ?). Les étapes correctement réalisées, le vide est activé. Dès que le vide est terminé, le tube est récupéré. Si des poudres ont été projetés sur les parois du tube, celles-ci sont nettoyées de sorte que lorsque le tube est pesé, seul l'échantillon au fond du tube soit pris en compte avant de mettre l'échantillon en analyse [11]. Le tube est pesé pour obtenir la masse : $m_{cell+ads}^f$ (ou $m_{cell+ads+bouch}^f$).

A partir des différentes données obtenues il est possible de déterminer la masse d'adsorbant purifié, ce qui sera indispensable à la suite des analyses :

$$m_s = m_{cell+ads}^f - m_{cell} \text{ ou } m_s = m_{cell+ads+bouch}^f - m_{cell+bouch} \quad (\text{Équation 7. Masse de l'adsorbant})$$

b. Mesure du volume mort : étalonnage

L'étalonnage, ou mesure du volume mort, est une étape importante qui permet de connaître le volume libre qui peut être occupé par l'adsorbat. Pour le mesurer, l'utilisation d'un gaz inerte, qui ne va pas être adsorbé par l'adsorbant est importante : l'Hélium est donc choisi [3].

Le protocole de mesure du volume mort, pour chaque échantillon, est le même puisque l'Hélium est toujours utilisé et que les seules paramètres changeant sont : le volume occupé par l'échantillon V_{ads} , le volume du tube d'échantillonnage V_{cell} , le volume du rod V_{rod} inséré dans le tube pour réduire le volume dans certain appareillage. Le volume mort mesuré est :

$$V_m = V_{cell} - (V_{ads} + V_{rod}) \text{ ou } V_m = V_{cell} - V_{ads} \text{ (Équation 8. Volume mort théorique)}$$

Une fois la purification correctement effectuée et la masse d'adsorbant déterminée, le tube est récupéré et relié au reste de l'appareil à l'aide d'un écrou et d'un joint permettant l'étanchéité. La réalisation de l'étalonnage se fait à température ambiante ou à température de la machine, qui peut être appelée la « température du manifold », tout le long de la manipulation. La mesure du volume mort se fait automatiquement avant le lancement de l'analyse [11].

c. Mesure de l'isotherme : analyse de l'échantillon

Une isotherme d'adsorption est la représentation de n^a/m^s par rapport à P/P_0 . Le but de l'analyse est donc d'envoyer un adsorbat, gazeux, sur l'adsorbant. Plus il y aura d'adsorbat dans le tube d'échantillonnage, plus la pression relative augmentera. Le but étant d'atteindre la valeur de pression de vapeur saturante P_0 de l'adsorbat à la température T, pour avoir une pression relative de 1. Pour l'adsorption, l'adsorbat est ajouté, cependant, pour la désorption, l'adsorbat est retiré. A l'ajout d'adsorbat, l'adsorbant va plus ou moins adsorber, les pores de celui-ci vont se remplir jusqu'à saturation complète de tous les pores, la valeur de n^a est ainsi obtenue. La valeur de m^s a été obtenue auparavant avec la purification, il suffit alors de faire le rapport de n^a et m^s [4-6].

L'analyse est entièrement automatisée sur tous les systèmes utilisés dans le laboratoire, le tube d'échantillonnage étant déjà raccordé au reste de la machine (cf. Annexes : matériels et méthode p. ?), la seule manipulation à faire est de plonger celui-ci dans le récipient thermostat. Le logiciel permet alors de piloté de façon automatique les injections de gaz successives pour reproduire l'isotherme, tout en permettant de la visualiser au fur et à mesure.

Il est important de préciser que chaque appareil à son domaine d'analyse, l'autosorb iQ qui est configuré pour des analyses à l'Argon 87K, est utilisé pour la caractérisation de micropores et mésopores, il en est de même pour l'Asap 2020 qui réalise des analyses au dioxyde de carbone 273K. Tandis que, le TriStar II et l'Autopore IV sont utilisés majoritairement pour les mésopores et macropores avec des analyses, respectivement au diazote à 77K et au mercure. Pour réaliser une bonne caractérisation de pores d'un échantillon, celui-ci doit être analysé sur plusieurs appareils, pour que les résultats obtenus se complètent.

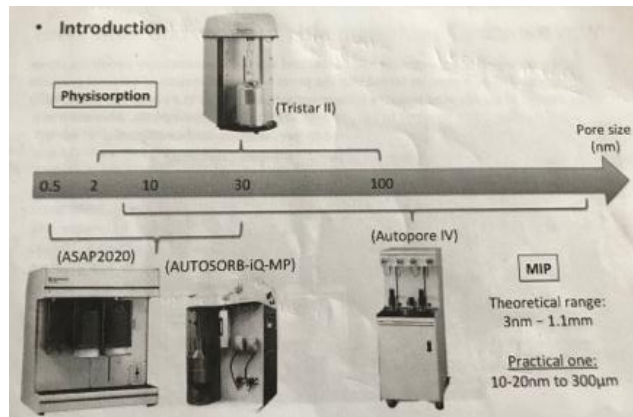


Figure 13. Schéma représentant le domaine de caractérisation des pores de chaque appareil, ainsi que la complémentarité de ceux-là

A chaque pression, le volume d'adsorbat adsorbée est calculé avec la relation suivante :

$$V_{ads} = V_{ref} - V_f \text{ (Équation 9. Volume d'adsorbat adsorbée)}$$

avec : V_{ref} le volume d'adsorbat qui est introduite à $t = 0$ dans le tube d'échantillonnage et V_f le volume d'adsorbat présent à t dans le tube d'échantillonnage, la différence entre les deux correspondant au volume d'adsorbat adsorbée pendant une période t par l'échantillon de masse m , à température T constante. V_{ads} est le plus souvent exprimé en cm^3/g .

B. Porosimétrie mercure

1. Principe

La porosimétrie au mercure permet l'analyse de « gros » mésopores et macropores. La méthode consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau, supposés tous cylindriques, sous une pression croissante. Le mercure est, vis-à-vis de la quasi-totalité des solides, un fluide non mouillant et insoluble, c'est-à-dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans les pores, il faut exercer une pression pour le faire pénétrer.

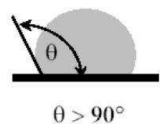


Figure 14. Pas de mouillage pour un angle teta supérieur à 90°

Ainsi, la porosimétrie par injection de mercure exploite le caractère non mouillant du mercure, associé à sa forte tension superficielle. Pour une pression d'injection donnée, seule la fraction des pores dont le diamètre est supérieur à la taille critique donnée par la loi de Washburn est envahie par le mercure, ce qui permet de déterminer la taille des pores [17]. Les parties qui suivent présentent les différentes étapes de la porosimétrie mercure ainsi que les résultats d'analyse. Les appareils utilisés pour la porosimétrie mercure sont : l'Autopore IV ainsi qu'une hôte de manipulation (cf. Annexes : matériels et méthodes p.47), étant donné que le mercure est volatil à 16°C et toxique pour la santé et l'environnement.

2. Méthode expérimentale

a. Matériels : pénétrromètre

Le pénétrromètre est conçu principalement en verre et a deux parties :

- Sa tige (« stem »), plaquée avec du métal possédant une certaine conductivité, est un capillaire qui sert de réservoir au volume analytique de mercure. Le mercure et le métal, qui se comportent comme deux conducteurs, sont séparés par du verre, formant ainsi un condensateur coaxial.
- La tête, où se trouve le récipient en verre qui sert à stocker l'échantillon analysable et à le mettre en contact avec le mercure. Celui-ci peut posséder un cône ou non en son milieu, ce cône empêchant les échantillons comme les poudres de se coincer dans le tube capillaire et de bloquer l'arrivée de mercure. Le récipient est fermé avec un bouchon possédant une partie pour les contacts électriques, servant à faire circuler le courant qui est utile pour obtenir les mesures.

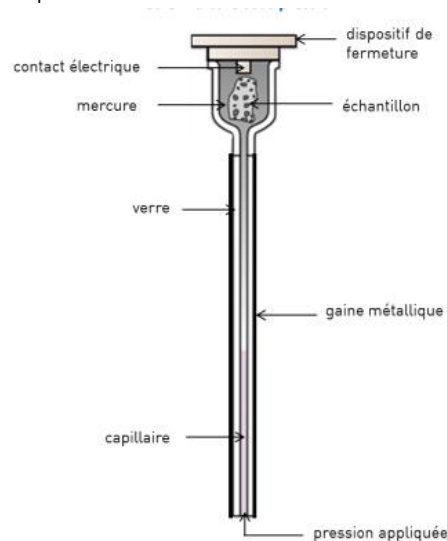


Figure 15. Schéma d'un pénétrromètre

Le choix du pénétrromètre est important, puisque celui-ci dépend de la nature de l'échantillon (poudres, roches, etc.) ainsi que du volume poreux. Pour cela les analyses précédemment réalisés par porogaz sont utilisées pour estimer grossièrement le volume des mésopores et des macropores. L'un des critères est que le volume de mercure injecté à partir du tube capillaire doit se situer entre 10 et 90% du volume de la tige pour être dans des bonnes conditions d'analyses. Si celui-ci est inférieur à 10% cela signifie que l'échantillon n'est pas assez poreux, et si au contraire il est supérieur à 90% cela signifie que l'échantillon est trop poreux pour le pénétrromètre choisi.

b. Préparation de l'échantillon : purification

La purification pour la porosimétrie mercure n'est pas la même que pour la porosimétrie gaz. En effet, ici la purification se fait à température ambiante, ce qui signifie que s'il y a des traces d'eau ou d'autres éléments, dans l'échantillon, s'évaporant à une température supérieure de 25°C, ceux-là ne seront pas éliminés. L'échantillon est préalablement purifié au VacPrep061 à une température supérieure pour retirer l'eau de l'échantillon.

Pour la purification et la mise sous vide, le protocole reste le même pour tous les échantillons.

- Ils sont tout d'abord purifiés au VacPrep.
- Le pénétrromètre, est dans un premier temps pesé, sous hôte éteinte pour éviter de perturber la mesure de la masse, sur une balance de précision qui permet d'obtenir $m_{\text{péné}}$.
- Le solide poreux à analyser est introduit dans la partie cylindrique du pénétrromètre, tout en veillant à ne pas avoir des particules de ce même solide qui aillent se loger dans le tube capillaire. Le tout est pesé, la masse $m_{\text{péné+échan}}$ est obtenue.
- Les bords du récipient du pénétrromètre sont graissés, pour éviter une fuite lors de l'analyse, puis celui-ci est rebouché et une nouvelle fois pesé pour obtenir la masse $m_{\text{péné+échan+bouch}}$.
- Le pénétrromètre peut alors être introduit dans l'un des postes de basse pression, où se fera la purification ainsi que le vide, suivi de l'analyse basse pression décrite dans la partie suivante.

A partir des données obtenues lors de cette étape la masse de l'échantillon est déduite :

$$m_{\text{échan}} = m_{\text{péné+échan}} - m_{\text{péné}} \quad (\text{Equation 10. Masse échantillon poromercure})$$

Cette donnée étant demandée pour lancer l'analyse basse pression ainsi que le vide.

c. Courbe de porosimétrie : analyse de l'échantillon

Le but de l'analyse est d'obtenir un porogramme qui représente le volume de mercure liquide injecté par masse d'échantillon V^a/m^s en fonction de la pression en mercure Pa exercée. Il faut donc injecter un volume de mercure dans le pénétromètre pour une pression qui sera mesurée. L'analyse se divise en deux étapes : tout d'abord l'intrusion qui se déroule en deux temps, avec dans un premier temps, l'analyse à basse pression, où le volume de mercure contenu dans le pénétromètre est poussé par un gaz, le diazote. Dans un deuxième temps, il y a l'analyse à haute pression, où le volume de mercure est cette fois-ci poussé par de l'huile. Puis, à l'extrusion où du mercure est retirée jusqu'à ce que la valeur de Pa atteigne la valeur de la pression atmosphérique.

L'intrusion est donc divisée en deux étapes qui ne se déroulent pas sur le même poste.

- Pour les basses pressions, le pénétromètre est graissé au niveau de sa partie métallique et introduit dans les postes numéros 1 ou 2 (cf. Annexe : matériels et méthode p.49).
- Une fois insérer, l'analyse est lancée à partir du logiciel de l'Autopore IV, où les paramètres d'analyses sont remplis, tel que le pénétromètre utilisé et la masse de l'échantillon $m_{\text{échan}}$.
- Pour les hautes pressions, le pénétromètre est récupéré du poste basse pression, essuyé de sa graisse, et pesé pour obtenir la masse $m_{\text{péné+échan+bouch+mercure}}$.
- Le pénétromètre pesé, celui-ci est inséré dans le bras d'analyse et dans la zone de contact électrique contenu dans le récipient d'huile.
- Le bras est baissé et l'analyse est lancée à partir du logiciel de l'appareil, où la masse $m_{\text{péné+échan+bouch+mercure}}$ est rentrée.

L'intrusion terminée, l'extrusion est réalisée automatiquement par le logiciel et l'appareil, qui retire le mercure de l'échantillon jusqu'à une pression de mercure équivalente à celle de la pression atmosphérique.

Le pénétromètre, relie le volume de mercure inséré avec la capacité électrique circulant dans le métal composant sa tige et son bouchon, par la relation 13 Il est donc important que les contacts électriques à basses pressions et hautes pressions soient correctement réalisés, au risque que l'analyse ne soit pas lancée ou bien que le volume mesuré ne soit pas correct.

$$\Delta C = K \times \Delta V \quad (\text{Equation 11. Relation reliant la capacité électrique d'un pénétromètre au volume de mercure injecté})$$

En même temps que la détermination du volume injecté, la pression de mercure est mesurée et la courbe du volume injecté en fonction de la pression est représentée. Cependant la courbe qui ressort à la fin d'une analyse au mercure est celle du diamètre des pores en fonction de la pression de mercure. Cette courbe est obtenue par une relation reliant la pression de mercure au diamètre des pores étudiés. Ainsi, durant l'injection de mercure, un ménisque de mercure se crée et prend une forme sphérique convexe dont la courbure, donnée par la loi de Laplace, est proportionnelle à la pression P de mercure. Par ailleurs, le ménisque se raccorde aux parois des pores suivant un angle de contact θ . Il en résulte la relation suivante :

$$D = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P} \quad (\text{Equation 12. Loi de Washburn})$$

avec : γ la surface de tension du mercure dans le vide en N/m .

IV. Analyses réalisées

Différentes analyses ont été réalisées au cours de ce stage pour pouvoir réaliser une base de données des propriétés texturales de divers adsorbants présents au laboratoire : des charbons actifs, des grès, des roches, etc.

Le tableau ci-dessous représente les analyses de chaque échantillon aux différents appareils.

Famille échantillon	Echantillon		Type d'analyse			
			Autosorb iQ Argon 87K	Tristar Azote 77K	Asap 2020 Dioxyde de carbone 273K	Autopore I Mercure
Charbon microporeux	Tissu 1	Tissu 1	X		X	
		Tissu 1 + HQ sub 8h + purif 80°C 1 nuit	X			
	Tissu 3	Tissu 3	X		X	
		Tissu 3 + HQ sub 8h + purif 80°C 1 nuit	X		X	
		Tissu 3 + HQ sub 118h + purif 80°C 1 nuit	X		X	
		XG9 + HQ sub 8h + purif 80°C 1 nuit	X		X	
	Tissu 2	Tissu 2	X		X	
		Tissu 2 + HQ sub 8h + purif 80°C 1 nuit	X		X	
	CA A	CA A	X			
		Sous forme monolith	X			
		CA A + HQ sub 118h +purif	X		X	
	XG11	XG11 + Hqsub 118h + purif	X		X	
		XG11	X		X	X
		Tissu BGH	X			
Charbon naturel			X			
Huîtres	Coquilles d'huîtres			X		
	Echantillon S7			X		
	Echantillon S8			X		
	Echantillon S9			X		
	Echantillon S10			X		
Roche	Grès Vosges			X		
	Lavoux 1E S11			X		
	T6			X		
	FLYSCH B6			X		
Membrane				X		
Zéolithe	2mn < 13X Bille UOP < 3mn					X
	13X Bille UOP < 2mn					X
	13X Bille UOP					X
Bille polymère	Bille polymère		X		X	
	Bille polymère + HO sub 118h + purif		X			

Tableau 1. Représentation des différentes analyses réalisés suivant les appareils disponibles au laboratoire du LFCR

Ne pouvant présenter tous les résultats. Nous nous focaliserons sur quelques exemples en particulier, avec la présentation d'analyse de matériaux contenant respectivement des micropores, des mésopores et des macropores

V. Exemple de caractérisation de matériaux nanoporeux

A. Caractérisation du XG11 avec ou sans hydroquinone (HQ)

Les xérogels de carbone sont des solides poreux obtenus par séchage d'un gel. Ils sont caractérisés par une très grande porosité, des pores allant de 1 à 10 nm, ainsi qu'une surface spécifique comprise entre 150 et 900 m²/g. Le xérogel étudié au cours de ce stage est en carbone et a été conçu par Ali Shahtalebi dans le cadre de son post-doctorat (projet HYGIE : Hydrogen Storage in Innonvative Hybrid Materials). Le premier objectif a donc été de caractériser les pores de ce xérogel 11 (XG11) à partir des différents appareils mis à disposition. L'analyse des micropores et des petits mésopores a été réalisée à l'autosorb iQ, avec de l'Ar à 87K, et à l'asap 2020, avec du CO₂ à 273K, tandis que l'analyse des mésopores et des macropores a été réalisée à l'autopore IV. Une fois le XG11 caractérisé, le deuxième objectif a été de caractériser le XG11 imprégné d'HQ par Monsieur Guellil Sofian (qui a eu pour sujet de stage la synthèse et la caractérisation de structure hybrides : clathrate organique et matrice poreuse). Le XG11 imprégné pendant 118 heures a été retenu puisque c'est la durée pour laquelle ce xérogel s'imprègne le plus d'HQ. Le but a été de déterminer quels pores ont été remplis voire bouchés par l'HQ, ainsi qu'en quelle quantité.

1. Caractérisation microporeuse du XG11

Pour caractériser les micropores du XG11, deux appareils ont été utilisés, l'Autosorb iQ qui permet de décrire les plus gros micropores ainsi qu'une partie des mésopores, pour ensuite analyser plus précisément les micropores avec l'Asap 2020 de micromeritics.

a. Analyse à l'Ar à 87K

L'analyse à l'autosorb iQ a permis d'obtenir l'isotherme d'adsorption suivante :

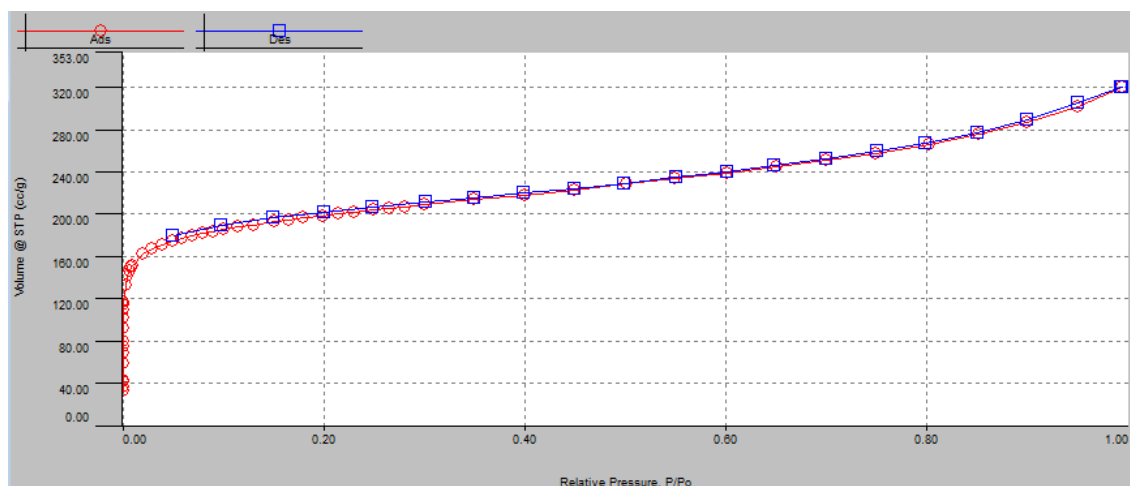


Figure 16. Isotherme d'adsorption de l'échantillon XG11, (Ads) adsorption, (Des) désorption

L'isotherme d'adsorption obtenue est du type II et réversible. Elle se traduit tout d'abord par le remplissage des micropores, avec un volume d'adsorbant adsorbé de **160 cc/g** en condition STP. Puis suit le remplissage des mésopores par une monocouche d'adsorbant, suivi d'une multicouche, jusqu'au remplissage entier des mésopores avec un volume adsorbé atteignant **320 cc/g** en condition STP. En appliquant la théorie BET, la surface spécifique est déterminée, ainsi que le nombre de moles d'adsorbant sur une monocouche par unité de masse d'échantillon. Les résultats obtenus sont les suivants :

Matériau	XG11
Surface spécifique (m2/g)	643
Nm (mmol/g)	7,52
C	1329

Tableau 2. Résultats suite à l'application du modèle de BET

La surface spécifique est une donnée importante, néanmoins elle ne précise en rien la distribution de tailles de pores. L'étude du volume cumulé ainsi que de la dérivée du volume permet d'apporter plus d'informations sur le XG11 et la taille de ses pores. L'autosorb iQ permet d'observer les pores de **0,6 nm** à **36 nm**, tandis que l'Asap 2020 apporte des informations sur les pores allant de **0,4 nm** à **1 nm**. Les données obtenues par l'Autosorb iQ sont interprétées en premier. Le PSD a été obtenue avec la méthode QSDFT avec l'hypothèse de la présence de pores en forme de fentes pour un matériau en carbone :

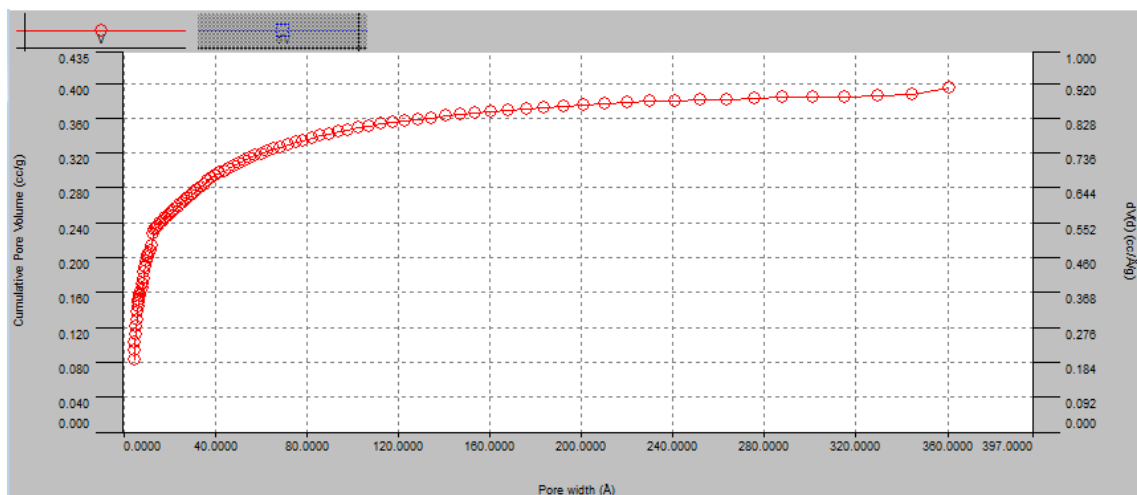


Figure 17. Représentation du volume cumulé, obtenu par l'analyse du XG11 à l'autosorb iQ, en fonction de la taille des pores

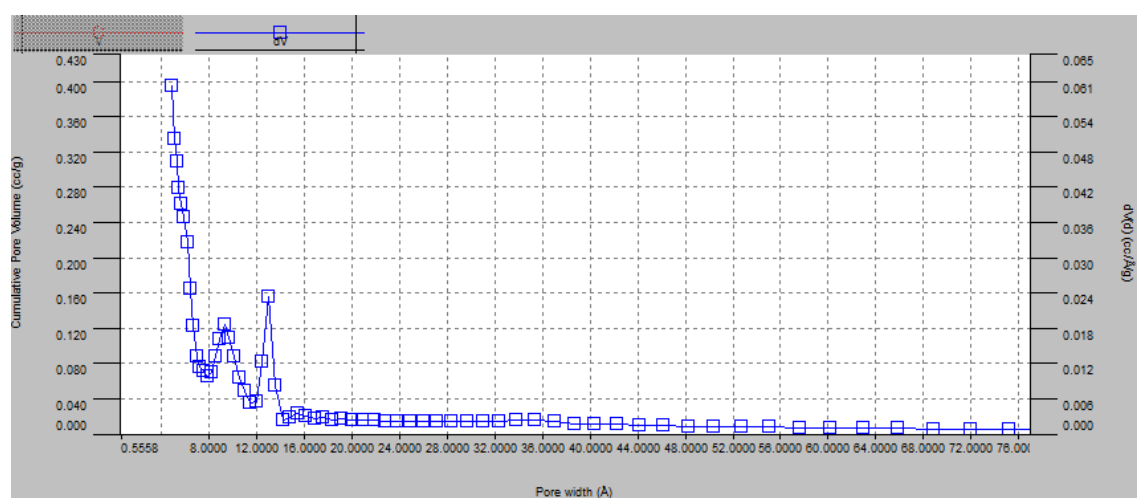


Figure 18. Représentation de la distribution volumique en fonction de la taille des pores pour le XG11

En observant le PSD, le volume cumulé est tout d'abord interprété. En effet, celui-ci devient constant à partir de **24 nm** avec un volume adsorbé atteignant **0,40 cc/g** (présence de micropores mais aussi de mésopores). De plus, si la PSD est observée, trois pics sont relevés dans l'intervalle de **0,4 nm** à **1,6 nm** :

Tailles des pores (nm)	Distribution volumique par gramme d'échantillon (cc/g)	Type de pore
0,48	0,06	ultramicropore
0,92	0,019	supermicropore
1,3	0,024	

Tableau 3. Distribution volumique des pores les plus présents dans l'échantillon de XG11

Ces trois pics correspondent à des micropores. Cependant ils se différencient par leur intensité, c'est-à-dire la distribution de tailles de ces pores. Le premier pic incomplet avec l'analyse à l'Ar, révèle la présence d'ultramicropore de taille inférieure à **0,48 nm**, avec distribution de **0,06 cc/g**. Tandis que les deux autres pics sont des super micropores présents en plus faible quantité. En dehors de ces pics et des micropores, il y a une présence minimale de mésopores en très faible quantité, puisqu'ils ont une distribution comprise entre **0** et **0,006 cc/g** pour des tailles allant de **2 nm** à **60 nm**.

Ainsi, trois tailles de pores sont ainsi notables : les ultra et super micropores, et les mésopores. Les plus présents sont les ultra et super micropores. L'étude du PSD obtenue par l'analyse à l'Asap 2020 va permettre d'ajouter plus de précision sur les super et ultra micropores.

b. Analyse au CO_2 à 273K

Comme expliqué précédemment, l'analyse au CO_2 complète celle de à l' Ar en apportant des informations plus précises sur les ultramicropores. Néanmoins, seule la PSD est exploitée. La PSD obtenue est représentée ci-dessous.

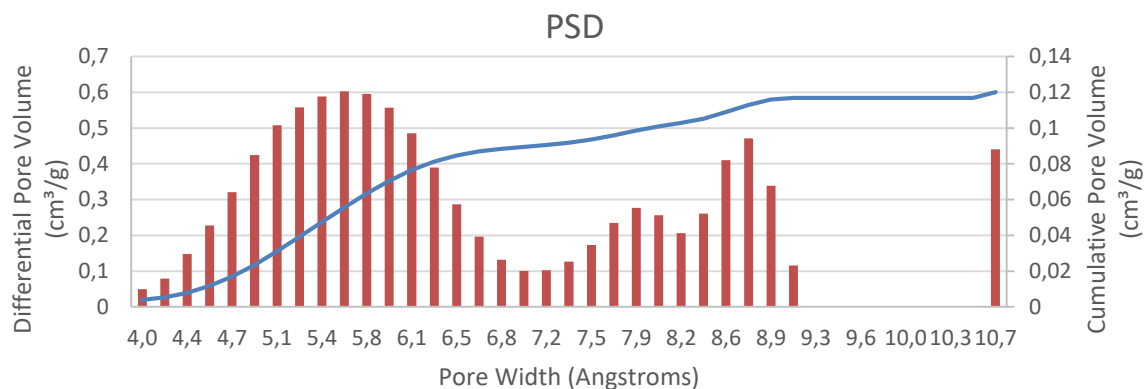


Figure 19. PSD obtenue par l'analyse du XG11 à l'asap 2020

Il est observable que les ultra micropores sont présents en grande quantité contrairement aux super micropores. En effet, la distribution volumique est plus importante pour les ultra micropores avec un maxima de pic atteignant $0,6 \text{ cc/g}$, contrairement au supers micropores qui ont un maxima de pic atteignant $0,48 \text{ cc/g}$, ce qui vient confirmer et compléter les observations faite à l' Ar à 87K.

Ainsi, le XG11 est un xérogel constitué en grande majorité de micropores, mais en particulier d'ultra micropores, il est aussi constitué d'une faible quantité de mésopores. Sachant que les macropores sont les pores les plus gros à l'échelle du nanomètre, il est possible de se demander si le XG11 en possède.

2. Caractérisation mésoporeuse et macroporeuse du XG11

Pour caractériser les mésopores et macropores du XG11 la porosimétrie mercure est utilisée, avec l'Autopore de Micromeritics

Avant analyse à l'autopore IV, le XG11 a été purifié au VacPrep à une température de 80°C durant une nuit. Après cette purification et avant le lancement de l'analyse, le pénétromètre a été choisi. Celui-ci possédait un « stem volume » de $0,4120 \text{ cc}$. Le volume de mercure injecté devait donc se situer entre 10 et 90% de ce volume, soit entre $0,04120$ et $0,3708 \text{ cc}$. Pour avoir une bonne analyse, la masse de l'échantillon aurait dû se situer entre $0,094 \text{ g}$ et $0,8427 \text{ g}$, étant donné que le volume poreux du XG11 est de $0,44 \text{ cc/g}$ d'après l'analyse faite à l' Ar à 87K. Seulement, la masse d'échantillon de XG11 restant est : $m_{\text{éch}} = 0,054 \text{ g}$, s'est avérées insuffisante. L'analyse c'est avéré tout de même concluante. Après analyse à l'autopore IV, le porogramme suivant a été obtenu :

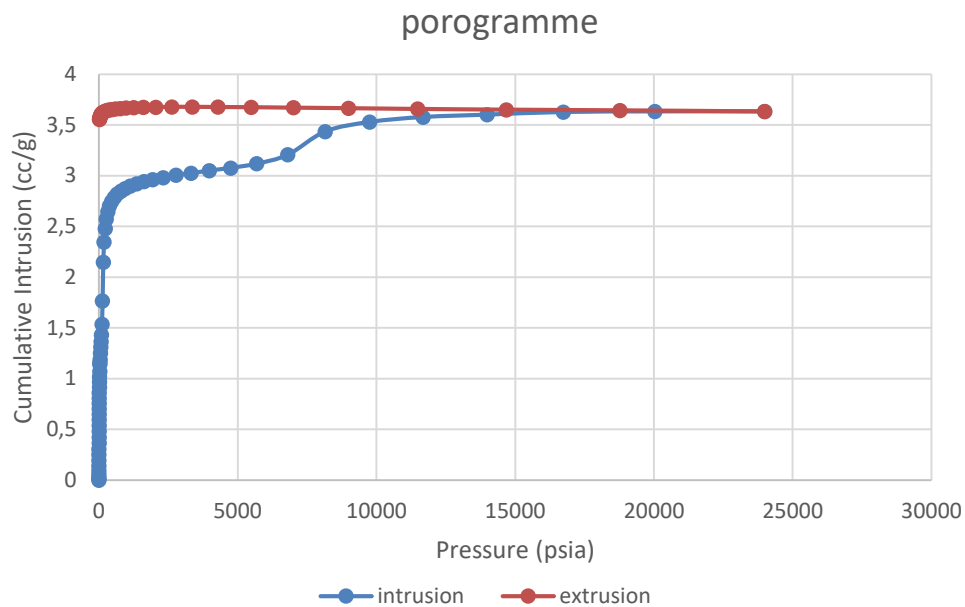


Figure 20. Porogramme de l'échantillon XG11

Il est possible d'interpréter ce porogramme. Le volume augmente fortement jusqu'à **1,14 cc/g** aux basses pressions, ce qui est dû à l'espace inter grains du XG11 et/ou à la présence de macropores. Un palier est atteint ce qui signifie que l'espace intergrains ou macropores du XG11 sont saturés en mercure. Cependant, la courbe d'intrusion croît à nouveau pour des pressions plus élevées, jusqu'à atteindre un nouveau palier **3,63 cc/g**, cela correspond au remplissage des mésopores et des macropores, et à leur saturation. En transformant le porogramme sous forme de PSD, il sera plus facile d'identifier la taille des pores et leur distribution. Pour cela, les basses pressions peuvent être négligées pour ne s'intéresser qu'au remplissage des pores du XG11 et non aux intergrains qui ne sont pas intéressants pour la caractérisation du XG11.

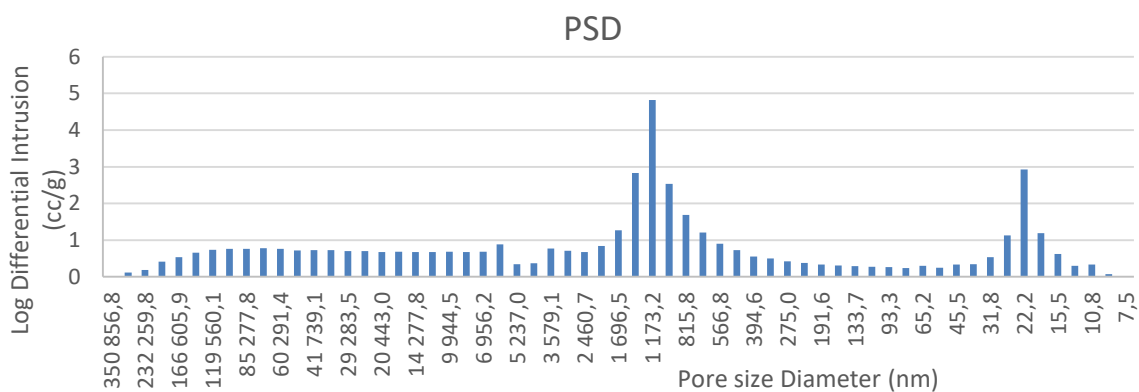


Figure 21. Le log du PSD obtenue par l'analyse du XG11 au mercure

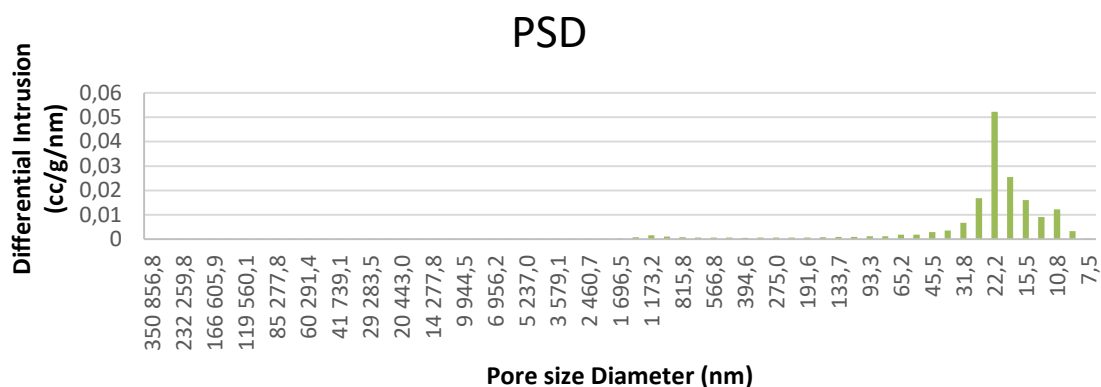


Figure 22. PSD obtenue par l'analyse du XG11 à l'autopore IV

En observant le log de la PSD, un pic est relevé, correspondant aux mésopores avec un maximum de $2,9 \text{ cc/g}$ pour une taille de $22,2 \text{ nm}$. Si cette information est complétée par la PSD, la présence d'une plage de mésopores de 10 nm à 60 nm est relevée, en parfaite accord avec l'analyse à l' Ar 87K. En particulier, si l'on se penche sur le mésopore de $22,2 \text{ nm}$ dont la PSD atteint un maximum d'environ $0,005 \text{ cc/g}$, ce qui correspond avec les résultats des analyses porosimétriques gaz. La présence de mésopores dans le XG11 est confirmée. Cependant, si le log de la PSD est observé à nouveau, un pic est relevé aux alentours de $1\,173,2 \text{ nm}$ avec une amplitude de $4,8 \text{ cc/g}$, typique de la présence de macropores.

En conclusion, le XG11 est composé de macropores en faible quantité et de mésopores en grande quantité. Si ces informations sont mises en commun avec les précédentes, il est possible de caractériser le XG11. C'est un xérogel composé en grande majorité de micropores et de mésopores. A partir de ces analyses et de ces caractérisations, le XG11 imprégné à l'HQ sera analysé qu'à l'autosorb et l'asap qui permettent de définir les micropores et les mésopores.

3. Caractérisation microporeuse du XG11 imprégné à l'HQ

Pour caractériser les micropores du XG11 imprégné à l'HQ durant 118 heures, durée qui d'après Mr Guellil est celle où le XG11 absorbe le plus d'HQ, soit 31% en masse. Le protocole précédemment décrit a été appliqué.

a. Analyse à l' Ar à 87K

L'analyse à l'autosorb iQ a permis d'obtenir l'isotherme d'adsorption suivante :

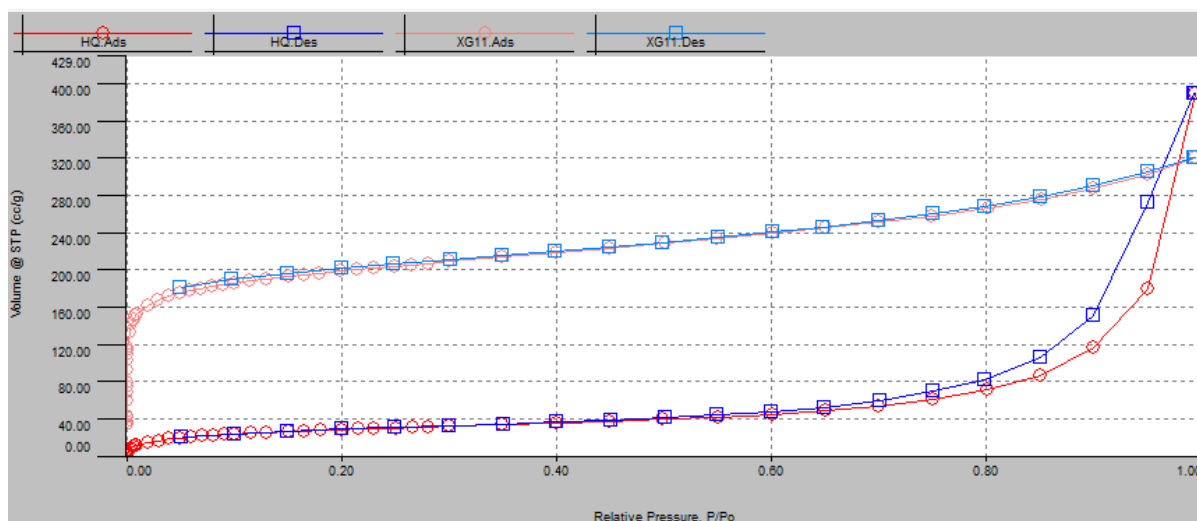


Figure 23. Isotherme d'adsorption de l'échantillon XG11 imprégné 118 heures à l'HQ sublimé, (HQ.Ads) courbe adsorption du XG11 avec HQ, (HQ.Des) courbe désorption du XG11 avec HQ, (XG11.Ads) courbe adsorption du XG11, (XG11.Des) courbe désorption du XG11

L'isotherme d'adsorption obtenue est du type II et irréversible. On constate que le remplissage des micropores a quasiment disparu avec une valeur avant plateau approchant les 11 cc/g . De plus, l'apparition d'une hystérèse de type 3 révèle des pores entraînant une condensation capillaire au niveau des mésopores. Cette hystérèse s'explique par l'HQ ajouté au XG11, ce qui nous donne des informations sur la façon dont s'imprègne le XG11 d'HQ. En appliquant la théorie BET, la surface spécifique est déterminée, ainsi que le nombre de moles d'adsorbat sur une monocouche par unité de masse d'échantillon. Les résultats obtenus sont les suivants :

Matériau	XG11+HQsub118h
Surface spécifique (m^2/g)	89
Nm (mmol/g)	1,04
C	86,57

Tableau 4. Résultats suite à l'application du modèle de BET

Si ces résultats sont comparés avec ce du XG11 non imprégné, des différences sont notables. L'isotherme et la forte diminution de la surface spécifique permet d'affirmer que l'HQ a bien pénétré dans les mésopores et certains micropores. Mais lesquels ? Le PSD va permettre de répondre à cette question.

L'étude du volume cumulé ainsi que de la dérivée du volume permet d'apporter plus d'informations sur les pores imprégnés d'HQ ainsi que la taille de ces pores. Les données obtenues par l'Autosorb iQ sont interprétés en premier. La PSD a été obtenu avec la méthode QSDFT avec l'hypothèse de la présence de pores en forme de fentes pour un matériau en carbone, même si la surface de certains pores est recouverte d'HQ, il n'existe pas de modèles de DFT adapté à ce type de surface. Dès lors, pour comparer au XG11 seul, nous avons choisi de conserver le même modèle QSDFT.

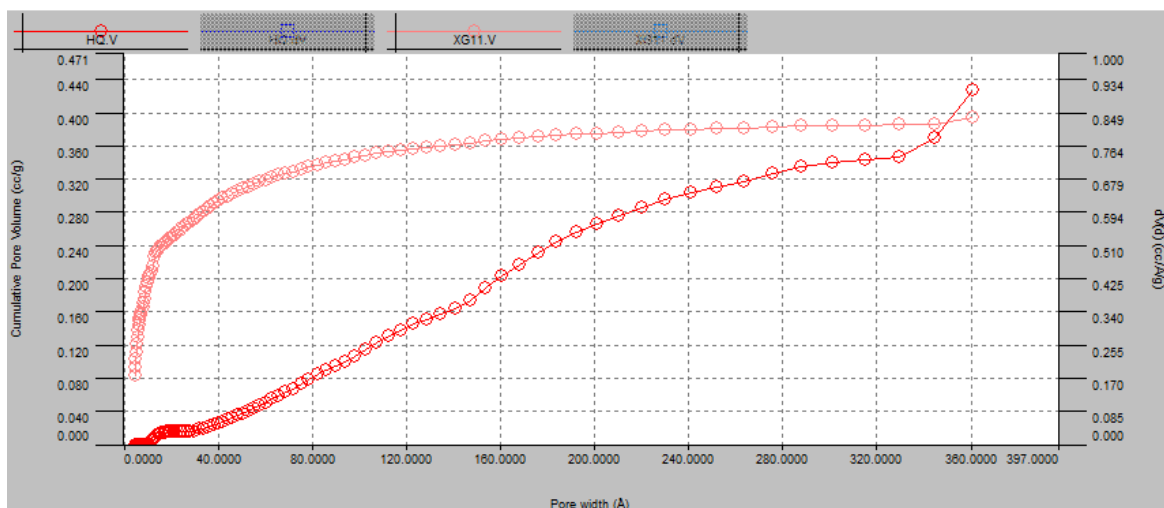


Figure 24. Représentation du volume cumulé, obtenu par l'analyse du XG11 imprégné à l'autosorb iQ, en fonction de la taille des pores, (HQ.V) volume cumulé du XG11 avec HQ, (XG11.V) volume cumulé du XG11

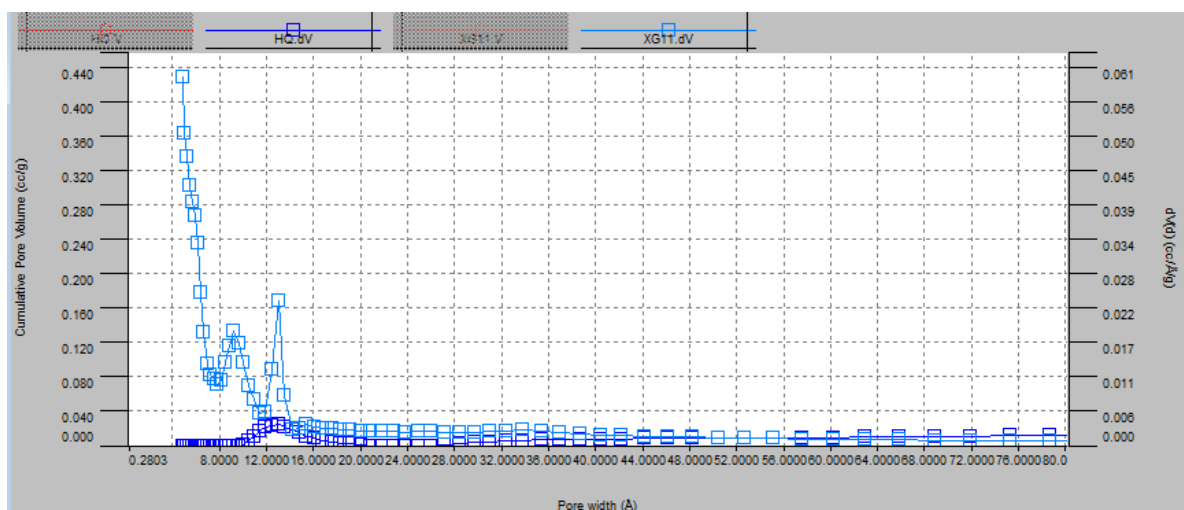


Figure 25. Représentation de la distribution volumique en fonction de la taille des pores pour le XG11 imprégné, (HQ.V) PSD du XG11 avec HQ, (XG11.V) PSD du XG11

Le volume cumulé est tout d'abord interprété. En effet, celui-ci est très différent de celui du XG11 seul. Il ne devient jamais constant, pour atteindre au final un volume adsorbé de **0,625 cc/g** avec une correspondance de taille de **36 nm**. Cela montre d'une part la « disparition » des micropores et des petits mésopores (bouchés ou inaccessibles), mais aussi l'apparition d'une mésoporité, sûrement par dépôt d'HQ sur des pores de taille initialement plus grande. Si la PSD est interprété à son tour, sept pics sont relevés dans l'intervalle de **0,4 nm** à **36 nm** :

Tailles des pores (nm)	Distribution volumique par gramme d'échantillon (cc/g)	Type de pores
1,29	0,005	super micropore
6,56	0,002	
7,88	0,002	
10,27	0,003	
16,06	0,003	
27,58	0,001	
35,99	0,005	

Tableau 5. Distribution volumique des pores les plus présents dans l'échantillon de XG11 imprégné

Dans ces sept pics, le premier correspond au super micropore qui était identifiable aussi dans le XG11 à la différence que pour le XG11 imprégné il se retrouve en plus faible quantité, environs 79% de moins. De plus, les ultra micropores identifiés sur l'échantillon de XG11 ne sont pas retrouvés sur celui imprégné. Ce qui est sûrement causé par l'imprégnation. L'HQ doit soit remplir ces micropores, soit remplir des pores plus gros mais qui déboucher sur ceux-ci, condamnant ainsi leur accès. L'analyse au CO_2 pourra confirmer cela. Mais comment se fait-il qu'il y est la présence de six autres pics ? Comme expliquer précédemment, la disparition des micropores de taille initialement plus grande que les mésopores, entraîne l'apparition d'une mésoporisité sur la PSD.

Ainsi, à partir de l'analyse à l' Ar il a été remarqué que : les ultra micropores du XG11 ont disparu et les super micropores ont diminué en quantité. Des mésopores apparaissent sur la PSD, confirmant la présence d'HQ dans des pores initialement plus gros.

a. Analyse au CO_2 à 273K

L'analyse au CO_2 va permettre d'observer les micropores de façon plus précise et de confirmer la disparition des ultra micropores observée à l'analyse à l' Ar .

La PSD obtenue est représentée ci-dessous :

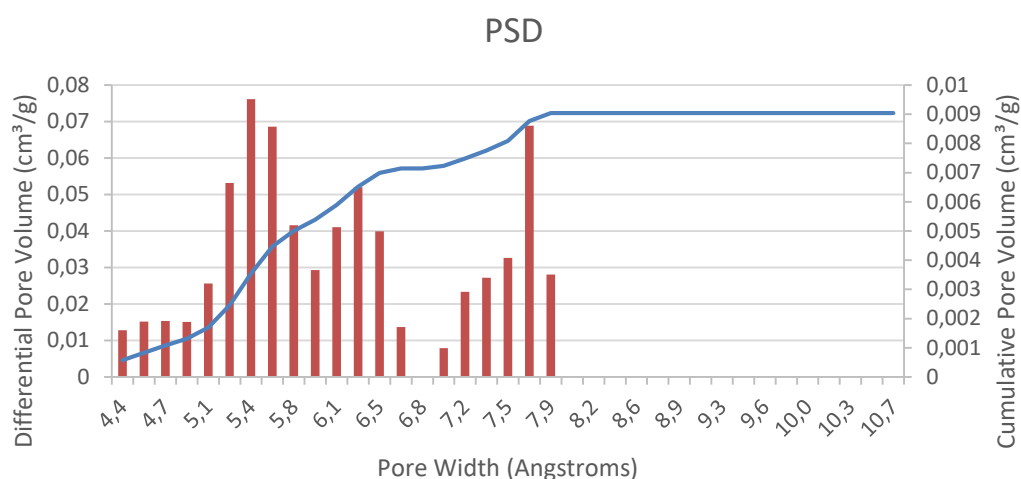


Figure 26. PSD obtenue par l'analyse du XG11 imprégné à l'asap 2020

En observant le PSD, il est notable que les ultra micropores sont présents mais en très faible quantité, tandis que les super micropores ont presque tous disparus. En effet, la distribution volumique des ultra micropores atteint un maximum de $0,075 \text{ cc/g}$, contrairement au XG11 où ils atteignaient un maxima de $0,6 \text{ cc/g}$. Pour les super micropores un maximum atteignant $0,07 \text{ cc/g}$ est observé, ce qui est faible contrairement aux super micropores du XG11. Cela vient confirmer les observations de l'analyse à l'autosorb : les ultra micropores ont disparu en majorité et la distribution volumique des super micropores a diminuée. Cependant, l'analyse au CO_2 ajoute une information: les ultra micropores n'ont pas tous disparus, mais ont fortement diminué en quantité, tandis que les super micropores ont disparu en grande partie. En superposant les deux PSD ces constatations sont plus visibles :

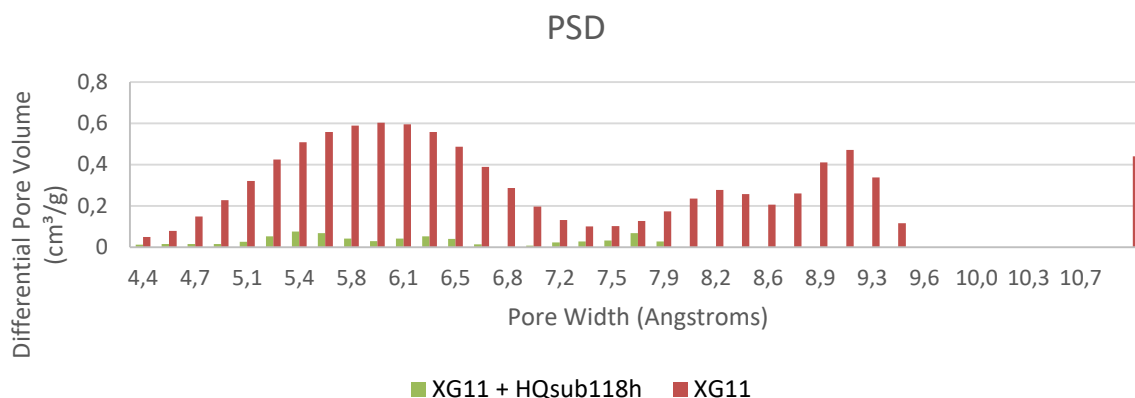


Figure 27. Superposition des PSD du XG11 imprégné et non imprégné

Ainsi, le XG11 imprégné est un xérogel constitué d'ultra micropores, de super micropores, et de mésopores. La quantité de mésopores par masse d'échantillon a augmenté entre la forme imprégnée et non imprégnée, une mésoporité s'est créée. A contrario, des ultra et super micropores qui ont disparu et diminué en grande quantité pour le XG11 imprégné, par rapport au XG11. En conclusion, l'HQ a été imprégné en grande partie dans la microporosité.

B. Caractérisation de grès des Vosges : transformée BET

Le grès est une roche sédimentaire issue de l'agrégation de grains de tailles majoritairement sableuse, c'est-à-dire comprise entre **0,063 mm** et **2 mm**. Plusieurs types de grès existent, ils se différencient par le ciment qui unit les grains. Notre but premier est de caractériser le grès des Vosges, en calculant la surface spécifique et la PSD à l'aide d'une analyse au N_2 à 77K, avec le TriStar.

Dans la première partie de notre rapport, le modèle BET a été défini et expliqué. Nous allons maintenant pouvoir l'appliquer au grès des Vosges fourni par monsieur David Grégoire, qui nous a précisé que cette roche sédimentaire était composée en grande majorité de mésopores.

Après analyse l'isotherme suivante a été obtenue :

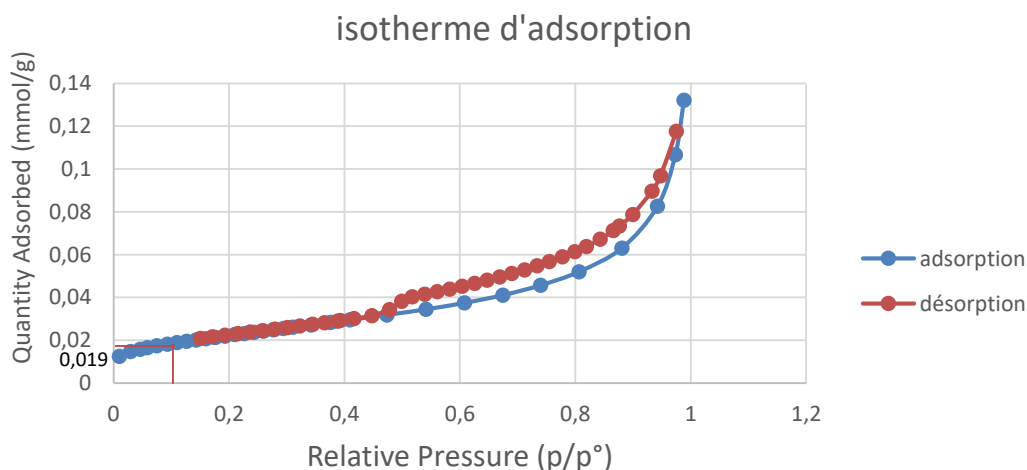


Figure 28. Isotherme d'adsorption obtenu par analyse au N_2 77K sur un échantillon de grès des Vosges.

L'isotherme obtenue est du type II avec une hystérèse de type 3. Cela révèle la présence de mésopores, cependant la quantité adsorbée n'atteignant que les **0,14 mmol/g**, il est possible d'affirmer qu'ils sont présents qu'en faible quantité, entraînant une surface spécifique faible.

En appliquant la transformée BET, la droite de linéarité est obtenue. Cependant, avant de pouvoir la représenter il nous faut déterminer la plage de pressions relative nous permettant d'obtenir une transformée de BET la plus linéaire possible, ainsi $n(p^\circ - p)$ est représenté :

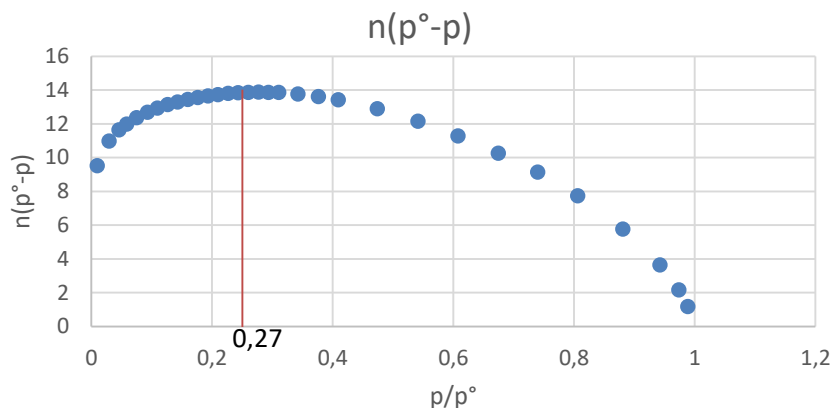


Figure 29. Représentation de $n(p^\circ - p)$ en fonction de la pression relative

La borne maximale de la plage de pression est **0,27**, tandis que la borne minimale est **0,046**. La transformée BET appliquée la droite suivante est obtenue, nous permettant d'obtenir l'ordonnée à l'origine et la pente :

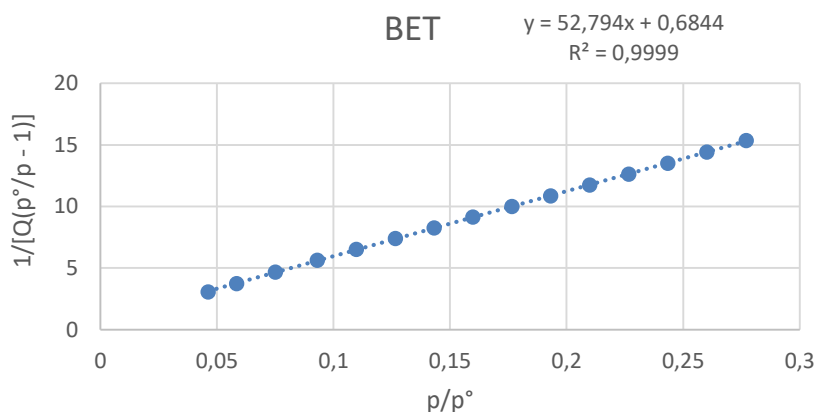


Figure 30. Représentation de la transformée BET en fonction de la pression relative

A partir de ces valeurs la surface spécifique et de N_m sont déterminées :

pende	52,794
ordonnée	0,684
C	78,139
Nm	0,019
NA	6,02E+23
Aire gaz (N2)	1,62E-19
S	1,824
$1/(1+\sqrt{C}) = (p/p^\circ)_{\text{mono}}$	0,102

Tableau 6. Résultats obtenus par application de la théorie BET

C. Caractérisation membrane : représentation isotherme

Au cours du stage, il nous a été demandé de caractériser une membrane de dessalement en forme de tube, composé en grande majorité d'oxyde de zinc et de titane, avec à l'intérieur un matériau de porosité inconnue et d'épaisseur comprise entre **50 nm** et **100 nm**. Ainsi, il a fallu imaginer un protocole pour pouvoir analyser ce matériau inconnu, ou du moins, dont l'identité n'est pas connue. Une partie de la membrane a été coupée et réduite en poudre pour pouvoir l'analyser au N_2 à 77K. L'isotherme suivante a été obtenue :

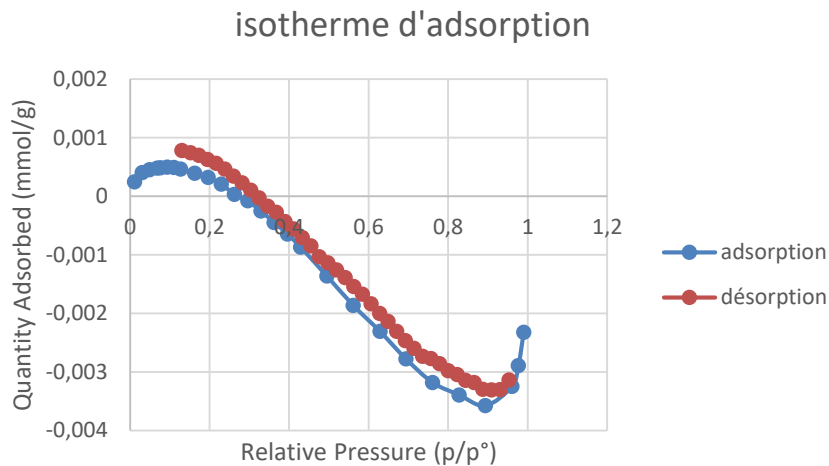


Figure 31. Représentation de l'isotherme d'adsorption obtenue lors de la première analyse au N_2 77K

L'isotherme obtenue révèle une quantité adsorbée négative, typique d'un manque de porosité. Mais par quoi est provoqué ce manque de porosité ? Cette faible porosité est dû au manque de masse du matériau composant l'intérieur de la membrane pour l'analyse. En effet, si la surface et la partie extérieure de la membrane ne sont pas du tout poreuse, elles sont tout de même plus présente que le matériau poreux lors de l'analyse, puisque l'on rappelle que ce matériau représente seulement une épaisseur de tube de **50 nm** à **100 nm**, pour une épaisseur totale de **1 cm**. Pour confirmer cela et essayer de caractériser le matériau poreux, une analyse a été réalisée avec beaucoup plus de masse, en particulier du matériau poreux (cf. Annexe : données et calculs p.57, pour les données de purification). L'isotherme d'adsorption suivante a été obtenue :

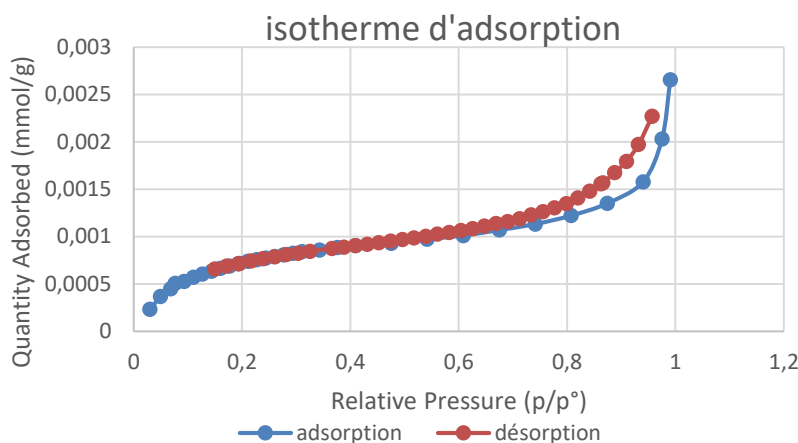


Figure 32. Représentation de l'isotherme d'adsorption obtenue lors de la seconde analyse au N_2 77K

L'isotherme obtenue lors de la seconde analyse représente une isotherme de type II avec une hystérèse de type H3. Malgré une isotherme concluante, les quantités adsorbées sont très faible, avec une valeur maximale de **0,003 mmol/g**, ce qui donne une surface spécifique très faible et négligeable.

CONCLUSION

Le but principal du stage a été de caractériser plusieurs échantillons de solide nanoporeux, pour réaliser une base de donnée, à l'aide des différents appareils disponible en laboratoire : Autosorb iQ, Asap 2020, Tristar II 3020 et Autopore IV. Ces appareils à notre libre disposition permettent de réaliser des analyses à l' Ar 87K, au N_2 77K, au CO_2 273K, et au mercure. Nous avons pu à partir de ces appareils caractériser différentes tailles de pores, allant de l'ultra micropore au macropore. Ce qui nous a permis de caractériser différents échantillons de nature différentes, parfois sans aucune idée quant à la composition poreuse de celui-ci, nous heurtant pour certains solides à plusieurs échecs et plusieurs analyses sur un même ou différents appareils. Ainsi, nous avons réalisé des analyses pour deux laboratoires : le LFCR et le SIAME. La plupart des analyses réalisées pour le LFCR était utiles au projet de post-doctorant de Ali Shahtalebi ainsi qu'au rapport de stage de Sofia Guellil, qui étudient l'effet de l'HQ sur des échantillons nanoporeux. Le deuxième but de ce stage c'est alors présenté à nous, il nous fallait déterminer l'effet de l'HQ sublimé sur les pores des différents échantillons. A partir de ces différentes analyses, nous avons pu affirmer que l'HQ sublimé, imprégné à son maximum sur l'échantillon, forme du clathrate dans les micropores des solides nanoporeux, bouchant ainsi une partie de ses micropores et mésopores et empêchant l'adsorption de fluide. Néanmoins, les micropores se composant des ultra et des super micropores, notre objectif second a été de trouver si les deux tailles de micropores ont été bouchées par l'HQ sublimé. Nous avons interprété les PSD et avons découvert que les super micropores étaient bouchés en grande majorité en comparaison aux ultra micropores qui avait une distribution volumique seulement diminuée.

Ainsi j'ai pu effectuer mon stage de fin d'études de Licence Physique-Chimie au sein du LFCR à Anglet. Pendant ce stage de 8 semaines, j'ai pu mettre en pratique mes connaissances théoriques acquises durant ma formation et donner une vision professionnelle à mon parcours d'études universitaires. Mon stage s'est déroulé dans un contexte sachant concilier recherche, travail et échange. Je conserve en mémoire ce stage, qui constitue désormais une expérience professionnelle enrichissante et valorisante pour mon avenir.

Références

- [1] : Présentation de LFRC [en ligne], *Université de Pau et des Pays de l'Adour*, [Consulté le 04 avril 2019]. Disponible sur : <https://lfc.univ-pau.fr/fr/organisation/presentation.html>
- [2] : Organigramme [en ligne], *Université de Pau et des Pays de l'Adour*, 2018, [Consulté le 04 avril 2019]. Disponible sur : <https://lfc.univ-pau.fr/fr/organisation/equipes-de-recherche.html>
- [3] : Thommes Matthias and co. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, p. 1051-1069
- [4] : Cendrine Gatamel and co., Détermination d'isothermes d'adsorption de gaz par une technique manométrique [en ligne], *Sciences et Technologies des Poudres*. Cendrine Gatamel and al., UMR CNRS 5302, 7 mars 2018, [Consulté le 05 avril 2019]. Disponible sur : <http://nte.mines-albi.fr/STP/co/STP.html>
- [5] : Estelle Soubeyrand-Lenoir, Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides [en ligne], Laboratoire Madirel-UMR 7246, 19 décembre 2012, [Consulté le 07 avril 2019]. Disponible sur : [file:///C:/Users/leila/Downloads/121219_Lenoir_0891179580G_TH%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/leila/Downloads/121219_Lenoir_0891179580G_TH%20(1).pdf)
- [6] Florence Niquet. Chapitre 3 : propriétés physique des matériaux solides – Etude de l'adsorption. *Thermodynamique des matériaux*, 2018.
- [7] : S. Lowell, Joan E.Shields, Martin A.Thomas and Matthias Thommes, Adsorption Isotherms. *Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density*. Kluwer Academic Publishers, 2004. P11-14.
- [8] : Réseau Breton Bâtiment Durable, La MCE de Rennes : Energie/Climat [en ligne]. [Consulté le 07 avril 2019]. Disponible sur : http://www.reseau-breton-batiment-durable.fr/retour_experience/la-mce-de-rennes
- [9] : UTCM, Surface spécifiques : taille des pores. *Thème 3 : catalyse hétérogène, adsorption* [en ligne]. [Consulté le 08 avril 2019]. Disponible sur : <https://docplayer.fr/51657150-Theme-3-catalyse-heterogene-adsorption.html>
- [10] : S. Lowell, Joan E.Shields, Martin A.Thomas and Matthias Thommes, Adsorption in mesopores. *Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density*. Kluwer Academic Publishers, 2004. P37-49.
- [11] : Quantachrome Instruments, Gas sorption system operating manual - Model 6 – AsiQWin Version 5.00. *Quantachrome Instruments - Original Instructions*. 2009-2016, Part Number 05098-5.00 Rev A.
- [12] : Lise Bonvalot, Etudes préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission [en ligne], Ecole doctorale : Physique et Sciences de la Matière, mention Instrumentation basé à Aix Marseille Université, 14 mai 2013, [Consulté le 09 avril 2019]. Disponible sur : [file:///C:/Users/leila/Downloads/130514_BONVALOT_0397003406S_THD%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/leila/Downloads/130514_BONVALOT_0397003406S_THD%20(1).pdf)
- [13] : Christelle Miqueu. Cours : Characterization of porous materials by Gas Porosimetry, 2018.
- [14] : Anton Paar, autosorb iQ. *Instruments Quantachrome* [en ligne]. [Consulté le 25 avril 2019]. Disponible sur : https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq.html
- [15] : Sylia Bellal, Karima Larfi, Etude de la conduction thermique dans les matériaux poreux [en ligne]. Université Abderrahmane Mira De Béjaïa, [Consulté le 26 avril 2019]. Disponible sur : <http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/9242/Etude%20des%20transferts%20thermiques%20dans%20les%20mat%C3%A9riaux%20poreux..pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [16] : Dr. Harald Schwarz, Spezifische Oberflächen und Isothermenauswertungen mesoporöser Substanzen [en ligne]. BEL Europe GmbH, 30 März 2017, [Consulté le 26 avril 2019]. Disponible sur : https://www.microtrac.com/MTWP/wp-content/uploads/2017/01/Presentation7-Isothermenauswertungen-von-mesoporoese-Substanzen_Schwarz.pdf
- [17] : Jean-François Daïan, Porométrie au mercure le modèle XDQ [en ligne]. Chercheur bénévole au LTHE à l'Université Joseph Fourier, novembre 2007, [Consulté le 26 avril 2019]. Disponible sur : <http://www.lthe.fr/LTHE/IMG/pdf/Le-Modele-XDQ.pdf>

- [18] : Micromeritics Instrument Corporation, Série Tristar II [en ligne]. 2019, [Consulté le 02 mai 2019]. Disponible sur : <http://www.micromeritics.fr/Produits/S%C3%A9rie-TriStar-II.aspx>
- [19] : Micromeritics Instrument Corporation, Série ASAP 2020 Physisorption [en ligne]. 2019, [Consulté le 03 mai 2019]. Disponible sur : <http://www.micromeritics.fr/Produits/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>
- [20] : Professeur David Grégoire, Mercury Intrusion Porosimetry. UPPA-ISABTP-IUF, Anglet. [Consulté le 06 mai 2019].

Annexes : matériels et méthodes

A. Autosorb iQ

1. Généralités et propriétés

L'autosorb iQ, analyseur de sorption gaz, est hautement sophistiqué avec deux stations de dégazage et une station d'analyse à micropores [14]. Il peut être utilisé pour la physisorption et la chimisorption, et permet de réaliser l'analyse de matériaux microporeux, comme les charbons actifs et les zéolithes, sa plage d'analyse peut s'étendre de 0,5 à 30 nm. Cet analyseur est accessoirisé d'un CryoSync et d'un CryoCooler, où le premier, en plus d'être compact, est capable d'effectuer des analyses d'échantillons de plus de 50 heures à des températures comprises entre 82 et 115K, et d'obtenir des isothermes précises [14] ; le second, permet de réaliser des mesures à une température inférieure à la température ambiante et des gaz liquéfiés, soit de 20 à 320 K, ce qui est important pour étudier le stockage et la séparation des gaz par des matériaux poreux [11-14].



Figure 33. Photo autosorb iQ disponible en laboratoire, (a) station de dégazage, (b) station d'analyse.

2. Fonctionnement : dégazage

Le dégazage à l'autosorb iQ est simple, une fois l'échantillon introduit dans la cellule d'échantillonnage, à tête en forme cylindrique spéciale à l'Argon, la cellule est insérée dans la station (cf. figure34.b) prévue pour. Lors de l'introduction, une faible résistance est ressentie, une fois insérer l'écrou est serré, en veillant à ne pas trop serrer pour ne pas casser le tube d'analyse. Une fois reliée à l'appareil, le tube d'analyse est inséré dans un manchon chauffant (cf. figure34.a), lui-même soutenu par un crochet. Une fois le montage fini, tout se passe sur ordinateur.

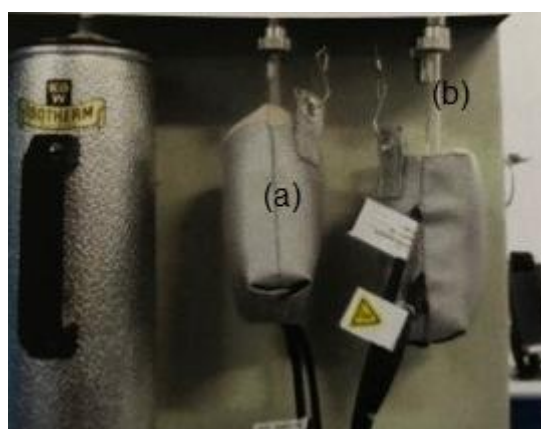


Figure 34. Photo de la partie dégazage de l'autosorb iQ, (a) manchon chauffant, (b) station de dégazage

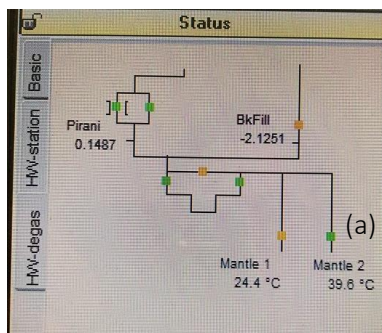


Figure 35. Photo du circuit de dégazage de l'autosorb iQ, (a) dégazage activé pour la station numéro 2

Le menu de dégazage est accessible à partir de « iQ : Outgasser ». Les stations de dégazage 1 et 2 sont gérées séparément. La commande « Edit Program » permet d'accéder à la station choisie et de remplir les paramètres et conditions de vide. Tout d'abord, la température (°C), la durée (min) et le taux (°C/min) sont remplies dans la partie « Heating Profile » (cf. figure36.a). Dans la partie « Evacuation Cross-over » puis « mode » (cf. figure36.b), le choix de la forme de l'échantillon est réalisé parmi plusieurs options : « User Entered » où la pression est comprise entre 0 et 76 Torr avec une durée de minimum 10 minutes ; « Fine Powder » pour les fines poudres, où la pression est de 3 Torr avec une durée minimum de 6 minutes ; « Powder » pour les poudres, où la pression est de 20 Torr avec pas de limite de temps ; « Pellet » pour des morceaux, où la pression est de 50 Torr avec pas de limite de temps [11]. Une fois cette partie remplie, le dégazage est lancé, pour cela il faut retourner dans « iQ : Outgasser » et à la place de cliquer sur « Edit Program », il faut cliquer sur « Load ». Le nom ainsi que les masses de l'échantillon sont demandés, une fois remplie la commande « Ok » est sélectionnée et l'analyse se lance.

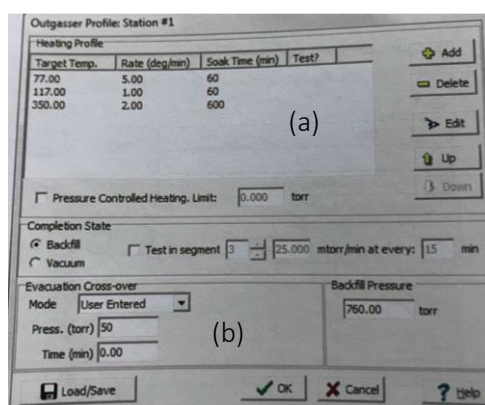


Figure 36. Photo de iQ : Outgasser > Edit program, (a) Condition de dégazage « Heating Profile », (b) type de solide « mode »

3. Fonctionnement : étalonnage et analyse

L'étalonnage et l'analyse se déroulent sur la même station et le même poste. Le montage de la figure 37 est réalisé. Il est important de veiller à bien mettre chaque élément dans le bon sens et dans le bon ordre, l'écrou (cf. figure37.b) étant le dernier élément, il sert à relier la cellule d'échantillonnage au reste de l'appareil, sans oublier le joint qui, quant à lui, sert à l'étanchéité de l'étalonnage et de l'analyse et ainsi à éviter une fuite, et des erreurs de mesure. Les deux étapes se différencient par leur conditions d'analyse : l'étalonnage se déroule à l'extérieur du Dewar, c'est-à-dire à température ambiante, tandis que l'analyse se déroule à l'intérieur du Dewar, rempli au préalable d'azote à -185,5°C. Pour l'analyse, le tube contenant l'échantillon est introduit dans le Dewar qui est rebouché par son bouchon (cf. figure37.a).

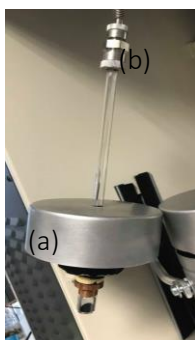


Figure 37. Photo du montage pour l'étalonnage et la purification sur l'autosorb iQ, (a) bouchon du Dewar, (b) écrou et joint



Figure 38. Photo du montage pour l'analyse à l'autosorb iQ, (a) cellule d'échantillonnage, (b) Dewar, (c) écrou

Le menu dédié à l'analyse et l'étalonnage est accessible à partir de « iQ : Outgasser ». Comme pour le dégazage, la commande « Edit Parameters » sert à rentrer les paramètres d'étalonnage et d'analyse. Une fois dans cette partie du logiciel, le gaz qui sera utilisé pour l'analyse est choisi dans l'onglet « Common », ses propriétés (température, surface, etc) sont déjà renseignées. Puis, dans « Station 1 » et « Analysis », le type de cellule d'échantillonnage et si un rod a été introduit dedans sont ajoutés, ainsi que la façon dont est calculé le volume mort, pour notre cas c'est le « He Measure ». Dans « Points », le nombre de points pour l'adsorption et la désorption sont ajoutés ou supprimés au liste déjà conçue. Enfin dans « Data Reduction », le nom de l'échantillon est rentré. Pour lancer l'étalonnage puis l'analyse il suffit de faire un clic droit sur « analysis » et de cliquer sur « Start Analysis », les masses notées auparavant sont alors demandées. Lorsque l'étalonnage est terminé, un message apparaît demandant le temps, en minutes, avant le lancement de l'analyse. Une fois le temps renseigné et le tube inséré dans le Dewar l'analyse peut être lancée.

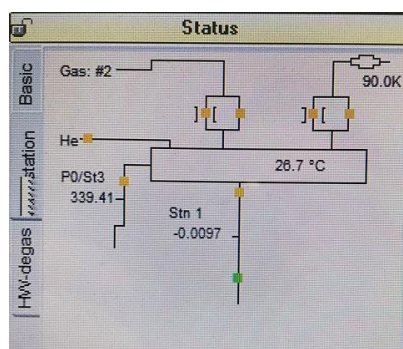


Figure 39. Photo du circuit d'analyse de l'autosorb iQ

B. VacPrep 061

1. Généralités et propriétés

Le dégazeur VacPrep 061 réalise le dégazage de six échantillons à la fois, à l'aide de six stations de dégazage, ce qui permet de gagner du temps et de pouvoir lancer plusieurs analyses. Cependant, l'une des contraintes de cet appareil est que les échantillons sont chauffés à même température et mis sous même pression de vide, et non différemment comme peuvent le faire l'ASAP 2020 et l'autosorb iQ.



Figure 40. Photo du VacPrep 061 disponible en laboratoire, (a) contrôle de température, (b) tuyau d'échantillonnage, (c) valve d'activation du vide.

2. Fonctionnement : dégazage

Le dégazage avec le VacPrep 061 se fait manuellement à contrario des autres appareils. Tout d'abord, à partir du contrôle de température (cf. figure 40.a), la température désirée est sélectionnée, la température en temps réel étant aussi affichée, l'évolution de la température est observable au cours du temps. Une fois la température atteinte, les tubes d'échantillonnage, spécifiques au TriStar, sont raccordés au reste de la machine à partir d'écrou, eux-mêmes reliés au tuyau de vide (cf. figure 40.b). Une fois le montage fini, le vide peut être activé à partir des valves (cf. figure 40.c), en tournant celle-ci vers l'inscription « vac », et de dévisser les vis sur les tuyaux. Une fois le vide activé, il ne reste plus qu'à attendre la durée nécessaire à une bonne purification, et de les retirer pour les déposer dans la partie « cold » du VacPrep.

C. TriStar II 3020

1. Généralités et propriétés

Le TriStar II est un analyseur de porosité et de surface, à trois postes totalement automatisés qui produit des données de haute qualité à une vitesse plus élevée que les autres appareils. Les trois postes d'analyse peuvent être exploités simultanément et indépendamment les uns des autres sur un même ordinateur, sachant que l'autonomie du Dewar procure plus de 40 heures de contrôle continu de la température. Il permet ainsi d'analyser des pores, de trois échantillons différents, allant de 2 à 100 nm, à partir d'azote et, ainsi d'obtenir des analyses rapides et précises [18].

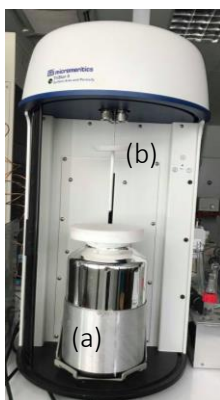


Figure 41. Photo du TriStar disponible en laboratoire, (a) vase Dewar, (b) trois ports échantillons

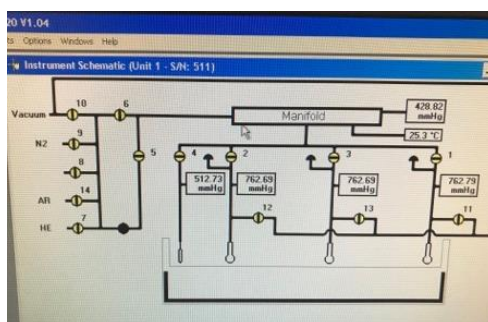


Figure 42. Photo du circuit du TriStar II 3020

2. Fonctionnement : étalonnage et analyse

L'étalonnage et l'analyse sur le TriStar II se font sur le même port pour chaque échantillon. Tout d'abord, les échantillons purifiés auparavant au VacPrep 061 sont récupérés, un manchon (cf. figure 36.b) servant à contrôler la température est inséré autour. La cellule d'échantillonnage est insérée dans la mousse, servant à fermer le Dewar lors de sa montée, puis dans l'un des trois ports disponibles. Lors de l'insertion une résistance doit être ressentie, causée par le joint servant à l'étanchéité, une fois insérer correctement, l'écrou peut être resserré pour maintenir le tube. La même manipulation est réalisée pour les trois tubes d'échantillonnage. Dès que les cellules d'échantillonnages sont correctement insérées, le Dewar est rempli d'azote, pour que lorsque vienne le moment de l'analyse les tubes d'échantillonnages soient immergés. La porte du TriStar II est refermée pour éviter tout incident.



Figure 43. Photo du TriStar II avant étalonnage et analyse, (a) Dewar, (b) manchon de contrôle de température

Tout comme l'autosorb iQ, l'étalonnage et l'analyse sont lancés à partir du même onglet mais en différée. Tout d'abord, l'échantillon est créé dans la base de donnée du logiciel, la commande « File > Open > Sample information » permet d'accéder à la création d'un nouvel échantillon. Plusieurs onglets sont

alors remplis : « Sample Information » permet d'entrer le nom et la masse de l'échantillon, « Degas Condition » permet de rentrer les paramètres de dégazage, « Analysis Conditions » permet de d'ajouter ou de supprimer les points de l'isotherme d'adsorption qui sera obtenue, et « Report Options » permet de choisir les modèles qui seront appliqués à l'isotherme de l'échantillon. Dès que l'échantillon est créé, l'étalonnage et l'analyse peuvent être lancés, à partir de « Unit 1 > Sample Analysis ». Chaque échantillon est attribué à un poste d'analyses (1, 2 ou 3), la commande « Browse... » permet de sélectionner les échantillons dans la base de donnée. Les échantillons choisis, la commande « Start » peut être lancée.

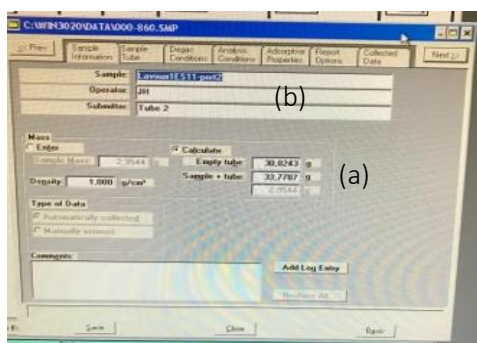


Figure 44. Onglet File > Open > Sample Information > Sample Information à la création d'un nouvel échantillon, (a) masse des échantillons, (b) nom de l'échantillon

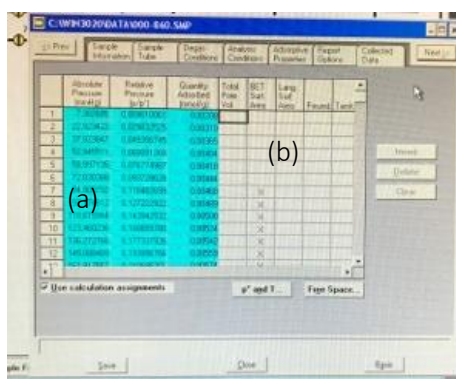


Figure 45. Onglet File > Open > Sample Information > Collected data à la création d'un nouvel échantillon, (a) modèle d'adsorption, (b) point de mesure pour l'isotherme

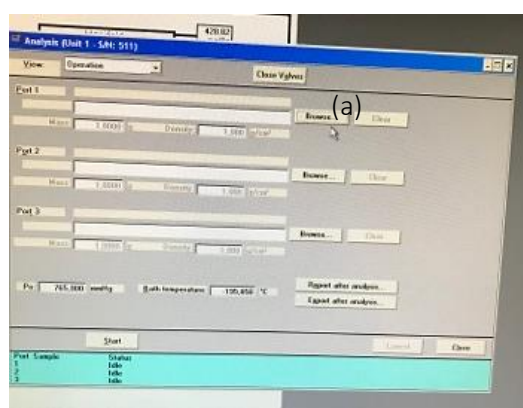


Figure 46. Photo de l'onglet Unit 1 > Sample Analysis avant de lancer l'étalonnage et l'analyse, (a) commande Browse...

D. L'Autopore IV 9500

1. Généralités et propriétés

L'Autopore IV est utilisé pour l'analyse des mésopores et des pores plus gros. Il permet d'obtenir des données d'analyse de grande qualité et dispose de logiciel de réduction améliorée des données. Il a

pour principe d'utilisé du mercure sous pression pour mesurer la taille des pores, allant de 10 nm à 300 μm du matériel étudié. Ce modèle d'appareillage se base sur une analyse en deux temps, et donc sur deux ports différents : le port pour les basses pressions et le port pour les hautes pressions. Cet appareil possède deux ports pour les basses pressions, qui servent à introduire le mercure (cf. figure40.b) et un port pour les hautes pressions (cf. figure40.a). L'utilisation de mercure est l'un des premiers dangers pour cet appareil, étant que c'est un composé dangereux pour la santé et l'environnement, cependant le fait de réaliser des mesures à des pressions élevées allant jusqu'à 33 psi, soit environ 2,27 bar, représente un danger avec un risque d'explosion. L'Autopore IV doit donc être manipulé avec précaution, en respectant certaine règle, tel que travailler sous hôte, jeter les déchets dans le bidon prévu pour, ainsi qu'avoir des gants et des lunettes de protection.



Figure 47. Photo de l'Autopore IV, (a) poste hautes pressions, (b) poste basses pressions



Figure 48. Photo de la hôte dédiée au analyse mercure disponible en laboratoire, (a) bidon déchet mercure, (b) activation de la hôte

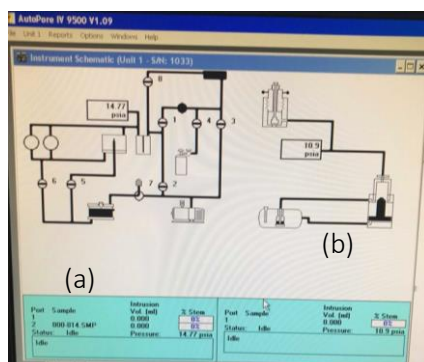


Figure 49. Photo du logiciel et du circuit de l'Autopore IV 9500, (a) postes basses pressions, (b) poste haute pression

2. Méthode : préparation du pénétromètre

Le pénétromètre est fragile et doit être manipulé correctement. Comme expliqué précédemment il est composé d'une grande tige et d'un récipient pour l'échantillon, ainsi que d'un bouchon. Le pénétromètre est, tout d'abord, pesé sur une balance avec un support pour que celui tienne sans se casser, l'échantillon est ajouté, en veillant à ce que des poudres ou des billes ne se coincent pas à l'intérieur de la tige où circule le mercure, le tout est pesé. Une fois l'échantillon inséré, le récipient doit être refermé, pour cela une graisse à vide est déposée sur le bord du récipient, celle-ci permettra d'avoir une étanchéité. Puis l'anneau, ou la bague de verrouillage, est inséré autour du récipient. Le bouchon est vissé dans la bague en plastique à l'aide d'une clé, le tout sans forcer pour ne pas casser la bague. Le tout est pesé.

3. Fonctionnement : purification et analyse basse pression

La purification et l'analyse basse pression sont réalisées sur l'un des postes d'analyse dédié à la basse pression, le pénétromètre doit donc être installé dans ce poste. Pour cela, le poste basse pression peut être ouvert, la barre métallique se trouvant à l'intérieur est retirée et déposée sur un papier, le pénétromètre est inséré à sa place. Mais avant que celui-ci ne soit inséré, il est graissé tout le long de sa tige en métal. Puis, le pénétromètre est serré à l'aide d'un écrou et le poste basse pression est refermé.

Le logiciel relié à l'Autopore IV 9500 ressemble sous différentes formes à celui pour le TriStar et L'Asap 2020. Tout d'abord, l'échantillon est rentré dans la base de donnée, pour cela la commande « Open > Sample Information... » est ouverte, une page s'affiche, en cliquant sur « Replace » et en sélectionnant un échantillon similaire tous les paramètres et conditions d'analyse sont pré-remplis.

- « Sample Information » est sélectionné pour enregistrer le nom et le poids de l'échantillon.
- « Analysis conditions » est sélectionné pour choisir les pressions de mesure.
- « Penetrometer Properties » est sélectionné pour rentrer les paramètres du pénétromètre choisi.
- « Report Option » est sélectionné pour choisir les modèles à appliquer aux résultats obtenus.

L'échantillon enregistré, l'analyse est lancée à partir de la commande « Unit 1 > Low pressure analysis... ». La page reliée à cette commande s'ouvre et laisse le choix entre les deux poste d'analyse, le bon poste est choisi, la commande « Browse... » reliée au poste permet de choisir l'échantillon crée dans la base de donnée auparavant. La commande « Next » permet de vérifier et de récapituler les paramètres d'analyses, une fois sûr l'analyse peut être lancée à partir de « Start ». Le système évacue d'abord le pénétromètre, puis l'analyse est lancée.

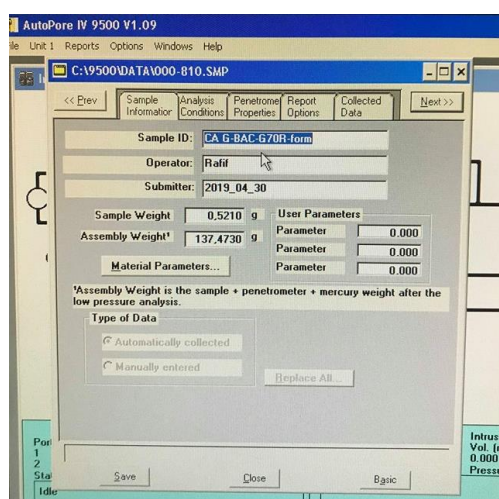


Figure 50. Photo de la commande Pen > Sample Information... et de l'onglet Sample Information

4. Fonctionnement : analyse haute pression

L'analyse haute pression est lancée après l'analyse basse pression ce qui signifie que le pénétromètre est déjà rempli de mercure, ainsi a manipulé avec précaution. Une fois récupéré le pénétromètre est nettoyé de sa graisse et pesé, puis il est introduit dans le poste à haute pression rempli d'huile. Cette manipulation doit être réalisée correctement, la partie contenant l'échantillon est insérée dans le récipient contenant l'huile sur un embout métallique permettant la conduction du courant à travers le pénétromètre, tandis que le bout de la tige est inséré dans le bras amovible. Une fois les deux parties correctement insérées, le bras amovible peut être descendu et serré pour maintenir le tout. Le purgeur, se situant en haut du bras, est ouvert de sorte à ce que celui-ci se remplisse d'huile. Une fois le logiciel lancé, le purgeur est refermé.

Pour lancer l'analyse haute pression, la commande « Unit 1 > High pressure analysis... » est ouverte, une page s'ouvre, et la commande « Browse... » permet de sélectionner l'échantillon à analyser. Auparavant, deux fichiers de l'échantillon auront été enregistrés, l'un pour la boucle 1 et l'autre pour la boucle 2, soit pour deux analyses hautes pressions différentes. Tout d'abord, l'analyse 1 à haute pression est sélectionnée dans la base de donnée, puis la masse du pénétromètre contenant l'échantillon et le mercure est renseignée. L'analyse est lancée à partir de la commande « Start ». Un message est affiché demandant d'ouvrir le purgeur, une fois ouvert le volume mort est mesuré. Un message demandant de fermer le purgeur est affiché. Puis l'analyse est lancée. Lorsque la première analyse haute pression est finie, la deuxième est lancée de la même façon.

5. Nettoyage du matériel

L'Autopore IV 9500 utilise du mercure qui est un liquide non mouillant difficile à nettoyer, car celui-ci n'est pas absorbable. De plus, c'est un produit toxique pour la santé et l'environnement, il doit donc être nettoyé avec précaution. Le nettoyage est réalisé sous hôte, le pénétromètre est ouvert au-dessus d'un bécher où le mercure va s'écouler, sans que le solide ne s'écoule. Le mercure va pouvoir être jeté dans un bidon prévu à cet effet, tandis que le solide resté dans le récipient du pénétromètre sera jeté dans un récipient réserver au déchet solide. Attention aux pénétromètres à cône, où le tout va devoir être versé dans le bécher et filtré, pour séparer le mercure du solide, et jeter les deux déchets respectivement dans leur bidon. Une fois vide, le pénétromètre est nettoyé à l'eau, à l'aide de papier et de brosse dans une bassine, qui après le nettoyage pourra être vidée dans le lavabo prévu pour. Nettoyage terminé, les gants souillés par le mercure sont jetés dans une poubelle prévue pour.

E. L'Asap 2020

1. Généralités et propriétés

L'Asap 2020 est un analyseur précis de porosité et de surface de matériaux poreux ayant des pores allant de 0,5 à 30 nm. Il possède deux postes de dégazages et un poste d'analyse, tout comme l'autosorb iQ à la différence que l'Asap 2020 réalise les analyses au dioxyde de carbone à 0°C. Il est muni d'un Dewar longue durée qui offre une capacité d'analyse quasi-illimitée. A contrario de l'autosorb iQ, l'Asap 2020 fournit une bonne stabilité, ainsi qu'une réponse rapide et une faible hystérésis pour une meilleure précision [19].

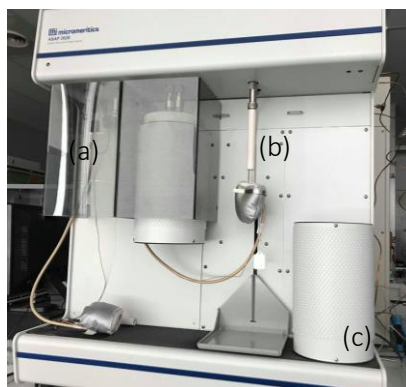


Figure 51. Photo de l'Asap 2020, (a) deux postes de dégazages, (b) un poste d'analyse, (c) Dewar

2. Fonctionnement : dégazage

Les deux postes de dégazages n'étant pas utilisés pour la machine de ce laboratoire, tout se déroule sur le poste d'analyse. Une fois l'échantillon introduit dans la cellule d'échantillonnage et pesé, un manchon de contrôle de température est placé autour de cette même cellule. Le tout est introduit dans le poste d'analyse, où une résistance doit être ressentie à l'introduction, causée par le joint pour l'étanchéité. Puis le tout est fixé à l'aide d'un écrou. Un manchon chauffant enrobe la tête du tube contenant l'échantillon, qui est en forme de sphère, le tout fixé avec un collier en fer.

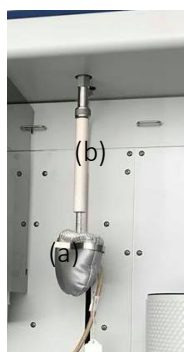


Figure 52. Photo du dégazage à l'Asap 2020, (a) manchon chauffant, (b) manchon contrôle température

Etant donné que le dégazage est réalisé sur le poste d'analyse, son lancement se fait manuellement. Cependant, avant de lancer le dégazage, l'échantillon doit être entré dans la base de données, tout comme pour le TriStar. L'échantillon peut être enregistré dans la base de données à partir de la commande « File > Open > Sample Information », une fois dans la page, plusieurs onglets sont à disposition, il s'agit des mêmes onglets que pour le TriStar :

- « Sample Information » permet d'entrer le nom et la masse de l'échantillon, « Degas Condition » permet de rentrer les paramètres de dégazage.
- « Analysis Conditions » permet de d'ajouter ou de supprimer les points de l'isotherme d'adsorption qui sera obtenue.
- « Report Options » permet de choisir les modèles qui seront appliqués à l'isotherme de l'échantillon. L'échantillon étant créé, le dégazage peut être lancé.

La modification manuelle du circuit d'analyse doit être activée, pour cela il faut se diriger vers la commande « Unit 1 > Enable Manual Control » et cliquer dessus. Pour le circuit des dégazages il faut se diriger vers la commande « Unit 1 > Degas > Enable Manual Control » et cliquer dessus ce qui donne accès au manchon chauffant. Tout d'abord, le manchon chauffant (cf. figure 53.a) est activé en réalisant un clic droit sur le manchon concerné et « Set » sur le circuit des dégazages, celui-ci devrait s'afficher en vert. Puis, à partir du circuit d'analyse, les valves 1, 2, 7, 9 et PV sont activées en cliquant dessus. Le vide est alors lancé, cependant, pour éviter toute mauvaise surprise, il est conseillé de désactiver la commande « Enable Manual Control » des deux circuits.

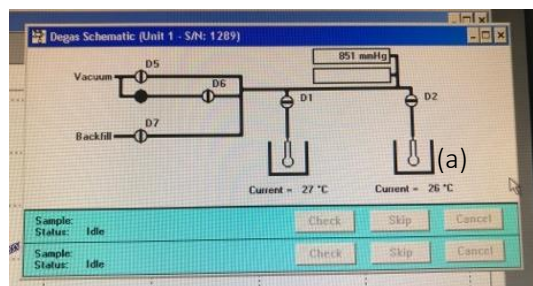


Figure 53. Photo du circuit des postes de dégazage, (a) manchon chauffant

3. Fonctionnement : étalonnage et analyse

L'Asap 2020 fonctionne comme le TriStar, puisque les logiciels des deux appareillages sont les mêmes, ainsi l'étalonnage et l'analyse se lancent à partir de la même commande. La cellule d'échantillonnage étant déjà reliée au reste de l'appareil, la seule manipulation à réaliser est de retirer le manchon chauffant et de placer le Dewar, précédemment rempli de glace et d'eau pour avoir une température de 0°C, sur la plateforme montante, ainsi que de poser la mousse blanche au niveau de l'échantillon pour que le Dewar soit clos lors de l'analyse. Attention, l'échantillon et la cellule d'analyse avec son bouchon sont pesés à la fin de l'analyse étant donné que du dégazage à l'analyse la cellule n'a pas été pesée pour déduire la masse de l'échantillon.



Figure 54. Photo de l'Asap 2020 lors d'une analyse

Le lancement de l'étalonnage et de l'analyse se font à partir de la commande « Unit 1 > Sample Analysis... », une fois la page ouverte il vous faut cliquer sur la commande « Browse... » et sélectionner l'échantillon à analyser dans la base de donnée. Puis « Start ». La mesure du volume mort est lancée, une fois celle-ci finie, l'analyse se lance automatiquement.

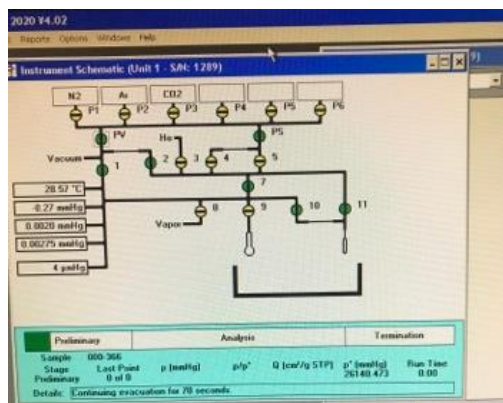


Figure 55. Photo du circuit de l'Asap 2020 lors d'une analyse

Annexes : données et calculs

A. Calculs pour la prosimétrie gaz

1. Calcul du volume mort

Pour calculer le volume mort, à température ambiante, les appareils s'appuient sur les pressions mesurées dans les différentes cellules, la cellule de référence et celle d'échantillonnage, de volumes respectifs V_{ref} et V_{cell} , à température constante. L'Hélium est tout d'abord introduit dans la cellule de référence, une pression P_i est mesurée par rapport à la P_{atm} , puis la valve entre les deux cellules est ouverte et le gaz est poussé par piston vers la cellule d'échantillonnage, et une seconde pression P_f est relevée. Selon la loi de Boyle-Mariotte, à température constante et pour une quantité d'Hélium, la relation suivante peut être obtenue : $P \times V = cste$ [12]. Ainsi, $(P_i - P_{atm}) \times V_{ref} = (P_f - P_{atm}) \times V_m$ et le volume mort s'écrit :

$$V_m = \frac{(P_i - P_{atm})}{(P_f - P_{atm})} \times V_{ref} \text{ (Équation 13. Volume mort)}$$

Sachant que la valeur de V_{ref} est connue, puisque elle a été déterminée lors de la calibration de l'appareil.

2. Calcul quantité adsorbée

Le volume V_{ads} calculé permet de remonter à la quantité d'adsorbat adsorbée. Si le volume molaire $\bar{V}$ de l'adsorbat est connu, l'équation 14 peut être appliquée.

$$n_{ads} = \frac{V_{ads}}{\bar{V}} \text{ (Équation 14. Quantité d'adsorbat adsorbée)}$$

B. Données des différentes purifications

1. Purification du XG11

a. Analyse à l'Ar à 87K

La purification est une étape importante. Pour le XG11 la température de 40°C a été choisie ainsi qu'une durée de 12 heures, pour être dans les mêmes conditions de purification que lorsque le tissu sera imprégné à l'HQ. Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications :

	Matériaux	
Désignation	XG11	
	Analyse	
Équipement	autosorb iQ	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube (g)	17,7174	
Tube + échantillon non purifié (g)	17,8144	
Tube + échantillon purifié (g)	17,7943	
Masse échantillon (g)	0,0769	
	Dégazage	
Début	le : 09 mai 2019	à : 10 h 30
Fin	le : 10 mai 2019	à : 22 h 30
Durée (h)	12	
Température (°C)	40	
Poste	2	
Remarques	Pertes de 0,0201g Soit une pertes de 20,7 %	

Tableau 7. Conditions de purification du XG11 à l'autosorb iQ

La masse après purification est 20,7% plus faible qu'avant. Le XG11 est sûrement un matériau avec une bonne capacité d'adsorption.

b. Analyse au CO_2 à 273K

Comme pour l'analyse à l'Ar la température de purification de 40°C a été choisie, pour être dans les mêmes conditions que pour les autres analyses et lorsque le tissu sera imprégné à l'HQ. Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications :

	Matériaux	
Désignation	XG11	
	Analyse	
Equipement	asap 2020	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube (g)	36,85601	
Tube + échantillon non purifié (g)	37,25704	
Tube + échantillon purifié (g)	37,22101	
Masse échantillon (g)	0,365	
	Dégazage	
Début	le : 20 mai 2019	à : 18 h 30
Fin	le : 21 mai 2019	à : 9 h 30
Durée (h)	15	
Température (°C)	40	
Poste	analyse	
Remarques	Pertes de 0,03603g Soit une pertes de 8,9%	

Tableau 8. Conditions de purification du XG11 à l'asap 2020

La masse après purification est 8,9% plus faible qu'avant. Il est notable que la perte de masse est différente pour l'analyse à l'Ar et l'analyse au CO_2 , cependant la masse initiale n'est pas la même, et pour être correctement purifié il aurait fallu que le xérogel soit chauffé à plus haute température.

c. Analyse au mercure

Avant analyse au mercure, le XG11 est purifié au VacPrep à une température de 80°C durant une nuit entière pour avoir une purification parfaite, étant donnée qu'une fois l'échantillon en contact avec le mercure nous devons le jeter. L'analyse doit donc être le plus réussi possible dans le cas d'un échantillon comme le XG11 qui n'est présent qu'en faible quantité. Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications :

	Matériaux	
Désignation	XG11	
	Analyse	
Equipement	autopore IV	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube (g)	31,37602	
Tube + échantillon non purifié (g)	31,4353	
Tube + échantillon purifié (g)	31,43137	
Masse échantillon (g)	0,05535	
	Dégazage	
Début	le : 16 mai 2019	à : 18 h 30
Fin	le : 17 mai 2019	à : 9 h 30
Durée (h)	15	
Température (°C)	80	
Poste	1	
Remarques	Pertes de 0,00393g Soit une pertes de 6,6%	

Tableau 9. Conditions de purification du XG11 à l'autopore IV

La masse après purification est 6,6% plus faible qu'avant.

2. Purification du XG11 imprégné à l'HQ

a. Analyse à l'Ar à 87K

Comme expliqué auparavant, le tissu imprégné doit être chauffé à une température n'excédant pas les 40°C, pour éviter que l'HQ ne se sublime. Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications :

	Matériaux	
Désignation	XG11+HQsub118h+purif	
	Analyse	
Equipement	QUANTACHROME	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube (g)	17,81417	
Tube + échantillon non purifié (g)	17,9575	
Tube + échantillon purifié (g)	17,8424	
Masse échantillon (g)	0,02823	
	Dégazage	
Début	le : 20 mai 2019	à : 10 h 30
Fin	le : 21 mai 2019	à : 22 h 30
Durée (h)	12	
Température (°C)	40	
Poste	2	
Remarques	Pertes de 0,1151 Soit environs 80% de pertes	

Tableau 10. Conditions de purification du XG11 imprégné 118 heures à l'HQ à l'autosorb iQ

La masse après purification est 80% plus faible qu'avant. Cependant, le XG11 imprégné à $31 \pm 3\%$ de sa masse correspondant à de l'HQ, la masse réelle de XG11 est donc $m(XG11) = (1 - 0,31) \times m(\text{éch}) = 0,69 \times 0,02823 = 0,01948g$.

b. Analyse au CO₂ à 273K

Comme pour l'analyse à l'Ar la température de purification de 40°C a été choisie, pour être dans les mêmes conditions que pour les autres analyses. Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications :

	Matériaux	
Désignation	XG11+Hqsub 118h+purif	
	Analyse	
Equipement	ASAP 2020	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube (g)	36,81584	
Tube + échantillon non purifié (g)	36,9237	
Tube + échantillon purifié (g)	36,91593	
Masse échantillon (g)	0,10009	
	Dégazage	
Début	le : 23 mai 2019	à : 18 h 00
Fin	le : 24 mai 2019	à : 9 h 00
Durée (h)	15	
Température (°C)	40	
Poste	analyse	
Remarques	pertes de 0,00777 Soit une pertes de 7,2%	

Tableau 11. Conditions de purification du XG11 imprégné 118 heures à l'HQ à l'asap 2020

La masse après purification est 7,2% plus faible qu'avant. Cependant, le XG11 imprégné à $31 \pm 3\%$ de sa masse correspondant à de l'HQ, la masse réelle de XG11 est donc $m(XG11) = (1 - 0,31) \times m(\text{éch}) = 0,69 \times 0,10009 = 0,06906g$.

3. Purification du grès des Vosges

Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications du grès des Vosges réalisé au VacPrep :

	Matériaux	
Désignation	Grès Vosges	
	Analyse	
Equipement	TRISTAR	
	Pésée - échantillon n°1	
Tube + bouchon (g)	31,3717	
Tube + échantillon non purifié + bouchon (g)	40,3253	
Tube + échantillon purifié + bouchon (g)	40,3085	
Masse échantillon (g)	8,9368	
	Dégazage	
Début	le : 10 avril 2019	à : 15h08
Fin	le : 11 avril 2019	à : 9h14
Durée (h)	durant une nuit	
Température (°C)	80°C	
Remarques	Pertes de 0,0168g Soit une pertes de 1,7%	

Tableau 12. Conditions de purification du grès des Vosges au VacPrep

La masse après purification est 1,7% plus faible qu'avant.

4. Purification de la membrane

Le tableau ci-dessous présente les conditions de purifications de la membrane réalisé au VacPrep, avant chaque analyse :

	Matériaux			
Désignation	Membrane			
	Analyse			
Equipement	TRISTAR			
	Pésée - échantillon n°1		Pésée - échantillon n°2	
Tube + bouchon (g)	31,2518		31,25167	
Tube + échantillon non purifié + bouchon (g)	32,9633		42,1058	
Tube + échantillon purifié + bouchon (g)	32,95272		42,0699	
Masse échantillon (g)	1,70092		10,8181	
	Dégazage			
Début	le : 17 avril 2019	à : 11h28	le : 19 avril 2019	à 12h05
Fin	le : 18 avril 2019	à : 9h04	le : 23 avril 2019	à 12h05
Durée (h)	21h36		96h	
Température (°C)	80°C		80°C	
Remarques	Pertes de 0,01058 Soit une pertes de 0.6%		Pertes de 0,0359g Soit une pertes de 0.3%	

Figure 56. Conditions de purification de la membrane au VacPrep

Résumé

Ce rapport présente l'objectif qui m'a été confié pour mon stage en entreprise, effectué au sein du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs au campus Montauray, à Anglet. Ce stage obligatoire pour l'obtention d'une Licence Physique-Chimie, a duré deux mois, à partir du 1^{er} avril jusqu'au 24 mai inclus.

Le LFCR est une unité mixte, regroupant des chercheurs, des enseignants chercheurs, des doctorants, des post-doctorants. Il se divise en différentes sections de recherches. Pour ma part, j'ai pu participer aux recherches du groupe Géomécanique et Milieux Poreux, qui travaille sur le comportement mécanique des milieux poreux ainsi que sur le couplage fluide-solide.

Ma mission, lors de ce stage, portait sur la caractérisation de matériaux nanoporeux pour la réalisation d'une base de donnée. Le développement a été effectué sur l'analyse et l'interprétation de différents solides nanoporeux, comme les xérogels ou les charbons actifs, avec des tailles de pores allant du micropore au macropore en passant par les mésopores.

Ces deux mois de stage m'ont permis de découvrir le secteur de la recherche avec ses inconvénients et ses avantages. Me permettant d'acquérir un esprit critique, tout en travaillant en équipe.

Abstract

This report presents the goal that was entrusted to me for my work experience in a company, performed within of the Laboratory of Complex Fluids and their Reservoirs in the Montauray campus, at Anglet. This obligatory internship to obtain a Bachelor's degree in Physics and Chemistry, lasted two months, from April 1st to May 24th included.

The LFCR is a mixt unity, gathering researchers, teacher researchers, doctoral students, postdoctoral researchers. This one divided into different sections of research. For my part, I was able to participate in the research of the Geomechanics of Porous Media group, which works on the mechanical behaviour of porous media as well as on fluid-solid coupling.

My assignment, during this internship, it was about the characterisation of nanoporous material for the realisation of a database. The development of this report was effected on the analysis and the interpretation of different nanoporous solids, as well as xérogels or active carbons, with pore size ranging from microporous to macroporous, including mesoporous.

This two months of internship allowed me to discover the research sector, with this advantages, and to acquire a critic mind, while working in a team.